

Inquinamento Ambientale e Tecnologie di Depurazione

C.I.: 3 CFU Chim/02 + 3 CFU Ing-Ind/27 - **Programma di chimica fisica ambientale**

Testo di base: R. Francesconi, *Appunti di Chimica Fisica Ambientale*, CLUEB, BO, 2002

Cap.II - Bilancio di massa integrale e differenziale per un componente (p.23-27).

Applicazioni: calcolo velocità media (p.128); tempo svuotamento recipienti (p.125); abbattimento inquinanti fase liquida (p.129); abbattimento di fosfati con Al^{+++} (p.133); inquinamento di bacini (p.134).

Cap.III - Diffusione molecolare (p.31), flusso convettivo e diffusivo. Processi di trasporto, coefficiente di attrito, 1^a e 2^a legge di Fick per la diffusione (**EC**: Cap.15, p.704-710).

Cap.IV - Diffusione molecolare e turbolenta in parallelo, soluzione della 2^a legge di Fick (p.39,43). Trasporto diffusivo molecolare e turbolento in serie (p.43-46). Diffusione turbolenta in un pennacchio di ciminiera, Modello di Pasquill, Concentrazione di inquinante al suolo lungo la direzione del vento (p.46-48, /**VE**:Cap.19). Stabilità dell'aria (p.77-80). Esercizi: calcolo della concentrazione di inquinante al suolo in funzione della distanza (p.161, /**VE**:Cap.19). Esercitazioni al computer: profilo della concentrazione al suolo in funzione della distanza dalla ciminiera e dei parametri fisici rilevanti.

Cap.IV - Acque reflue urbane. Catalisi enzimatica. B.O.D. e metodo di Fujimoto (**Diapo**). Schema di funzionamento e parametri rilevanti nel trattamento secondario di un depuratore di acque reflue (p.54-58). Eserc.: Deficit di ossigeno causato da immissione di scarico fognario (p.147); Depurazione di acque reflue (p.151). Esercitazioni al computer.

Cap.V - Bilancio energetico integrale, Equazione di Bernoulli per fluidi incompressibili e per gas. Variazione di pressione con l'altitudine (p.59-64). Applicazioni: variazione di pressione con la profondità in una massa acquosa e con l'altezza in una massa d'aria (p.153); diminuzione di Temperatura con l'altitudine (p.65,157); vento caldo (p.157). Spinta di Archimede (p.66). Distribuzione dei componenti volatili nell'atmosfera con l'altitudine (p.67) e gradiente di concentrazione (p.159).

Cap.VI - Energia termica: trasporto per conduzione, convezione, irraggiamento termico (leggi di Stefan-Boltzmann e di Wien). Effetto serra (p.69-75).

Cap.VII - Problema dell'ozono e inquinamento fotochimico, ciclo di reazioni rilevanti (p.80-82, / **VE**: 365-367). Ossido di carbonio e carbossiemoglobina (p.136), Ossido di carbonio in ambienti non aerati (p.137).

Cap.IX - Inquinamento dell'aria da processi di combustione (p.93). Lavoro in processo adiabatico e reversibile (**Diapo**). Rendimento di motori a benzina e a gasolio, ciclo Otto e Diesel (p.94-99). Riduzione di immissioni nell'atmosfera da veicoli a motore (p.99-101).

oo

Altri testi utilizzati – **EC** : D. Eisenberg and D. Crothers, *Physical Chemistry with Applications to the Life Sciences*, The Benjamin/Cummings Publishing Company, Menlo Park, 1979; **VE** : P.A. Vesilind, J.J. Pierce and R.F. Weine, *Environmental Engineering*, 3^a Ediz., Butterworth- Heinemann, Boston, 1994.

BILANCI DI MASSA

Per fare un bilancio di massa (m), come di altro tipo, occorre :

- 1) assegnare un volume (V) di controllo;
- 2) scegliere l'intervallo di tempo (t) su cui eseguire il bilancio;
- 3) definire le unità di misura per ogni grandezza (V , t , m , ...).

L'equazione (differenziale) fondamentale per la

PORTATA PONDERALE ($\omega \equiv m/t$) è :

$$\omega = dm/dt = Ac = En - Us + Cr$$

(**A**ccumulo = **E**ntrata - **U**scita + **C**reazione)

Il termine Cr deriva dalla presenza di reazioni chimiche.

Per la massa totale $Cr = 0$, ma per un solo componente

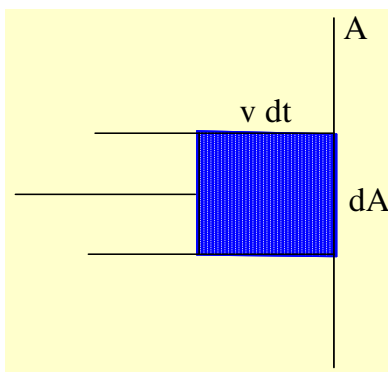
$$(k) \rightarrow Cr_k = v_k r V M_k \neq 0,$$

dove: $r = dC/dt$ = velocità di reaz., C = concentrazione,

M_k = massa molecolare, v_k = coef. stech. (per i prodotti:

$v > 0$, per i reagenti: $v < 0$). Valgono le note relazioni :

$$C = n/V; \rho = m/V; m = n M = \rho V.$$



L'accumulo del componente k

nel volume di controllo V è dato :

- dalle moli che entrano ed escono dalla superficie A permeabile a k ;

- dalle reazioni chimiche che producono o consumano k .

La **PORTATA VOLUMETRICA** ($\Psi = dV/dt$) è

$$\Psi = dV/dt = A \cdot dx/dt = A \cdot v \quad (\text{se la velocità } v \text{ è cost.}).$$

Se v non è cost. lungo la superficie A : $\Psi = \int_A v \, dA$

La **portata ponderale per un componente k** è :

$$\omega_k = \rho_k \Psi = \rho_k \int_A v_k \, dA \quad (v_k \text{ è la comp. normale a } dA).$$

Se si dispone della **v media** ($\langle v \rangle = \int_A v \, dA / A$) :

$$\Psi = \langle v \rangle A \quad \rightarrow \quad \omega_k = \rho_k \Psi = \rho_k \langle v_k \rangle A \quad (\text{eq. 1})$$

In presenza di reazioni, il **bilancio di massa** per il **componente k** diventa:

$$\Rightarrow \quad A c_k = \omega_k = \omega_k^{\text{En}} - \omega_k^{\text{Us}} + M_k V \sum_j v_{j,k} r_j \quad (\text{eq. 2})$$

(ricordando che $r = dC/dt$).

Invece, per il bilancio di massa totale il termine reazionale è sempre = 0, poiché $\sum_k v_k M_k = 0$, ovvero, le masse totali dei reagenti e dei prodotti sono uguali.

$$\Rightarrow \quad A c = dm/dt = \omega^{\text{En}} - \omega^{\text{Us}} \quad (\text{massa totale})$$

PORTATA IN MOLI ($\Phi \equiv n/t$)

Poiché $n_k = m_k/M_k$ e $C_k = \rho_k/M_k$, dividendo per M_k le equazioni 1) e 2) ottenute sopra per ω_k si ottengono le corrispondenti relazioni per il **bilancio in moli** per il **componente k**

$$\Phi_k = dn_k/dt = C_k \Psi = C_k \langle v_k \rangle A \quad \text{e anche}$$

$$\Phi_k = \Phi_k^{\text{En}} - \Phi_k^{\text{Us}} + dn_k^{\text{reaz}}/dt = \Phi_k^{\text{En}} - \Phi_k^{\text{Us}} + V \sum_j v_{j,k} r_j$$

NOTA .

- A differenza della *massa* totale, le moli totali possono variare in seguito ad una o più reazioni chimiche (j).

- Se le reazioni non comportano variazioni di volume ($V = \text{cost.}$): $dV/dt = \Psi^{\text{En}} - \Psi^{\text{Us}} = 0 \Rightarrow \Psi^{\text{En}} = \Psi^{\text{Us}}$

In questo caso, se le sezioni di entrata e uscita di una **condotta** sono A e A' , si ha:

$$\langle v \rangle A = \langle v' \rangle A' = \text{cost.} \quad (\text{Legge di Castelli})$$

- In alcuni casi i bilanci si semplificano, come per un

SISTEMA STAZIONARIO (tutte le grandezze sono costanti nel tempo) :

$$dn_k/dt = \Phi^{\text{En}} - \Phi^{\text{Us}} + V \sum_j v_{j,k} r_j = 0$$

$$\Rightarrow \Phi_k^{\text{Us}} - \Phi_k^{\text{En}} = V \sum_j v_{j,k} r_j$$

con $\Psi^{\text{En}} = \Psi^{\text{Us}}$ (ricordando che $\Phi_k = C_k \langle v_k \rangle A = C_k \Psi$)

dividendo per Ψ si ottiene :

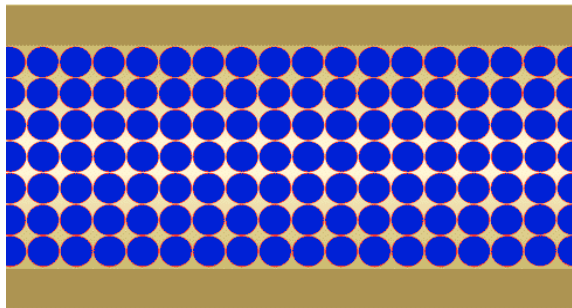
$$C_k^{\text{Us}} - C_k^{\text{En}} = (V/\Psi) \sum_j v_{j,k} r_j = \theta \cdot \sum_j v_{j,k} r_j$$

dove l'importante parametro $\theta (= V/\Psi)$ è il **tempo di permanenza medio** nel volume V .

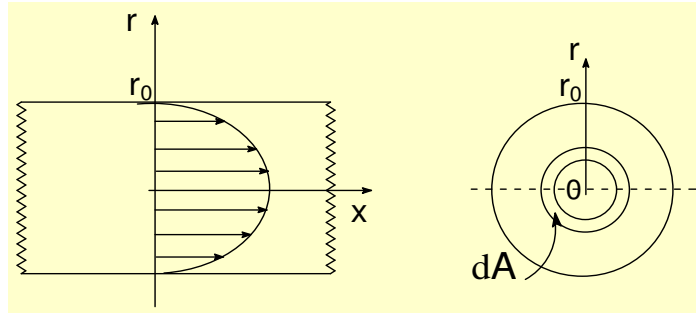
NOTA. Questa equazione definisce una relazione, in condizioni di stato stazionario, tra le concentrazioni in entrata e uscita dal volume di controllo, se siamo in grado di esprimere r_j in funzione di C_k^{Us} (= a C_k nel volume di controllo), ovvero, se conosciamo le equazioni cinetiche.

Velocità media di scorrimento in una tubazione di un liquido viscoso a regime laminare

Si parla di *flusso laminare* o di *regime laminare* quando il moto del fluido avviene con scorrimento di strati infinitesimi gli uni sugli altri senza alcun rimescolamento di fluido, neanche su scala microscopica. Il flusso è governato dalle forze viscosi ed è costante nel tempo.



ESERCIZIO – Calcolo della VELOCITÀ MEDIA di scorrimento in una tubazione di un liquido viscoso a regime laminare (profilo parabolico).



La velocità del fluido varia con il raggio: $v = C (r_o^2 - r^2)$

\Rightarrow al centro, per $r = 0$ si ha $v_{max} = C r_o^2$

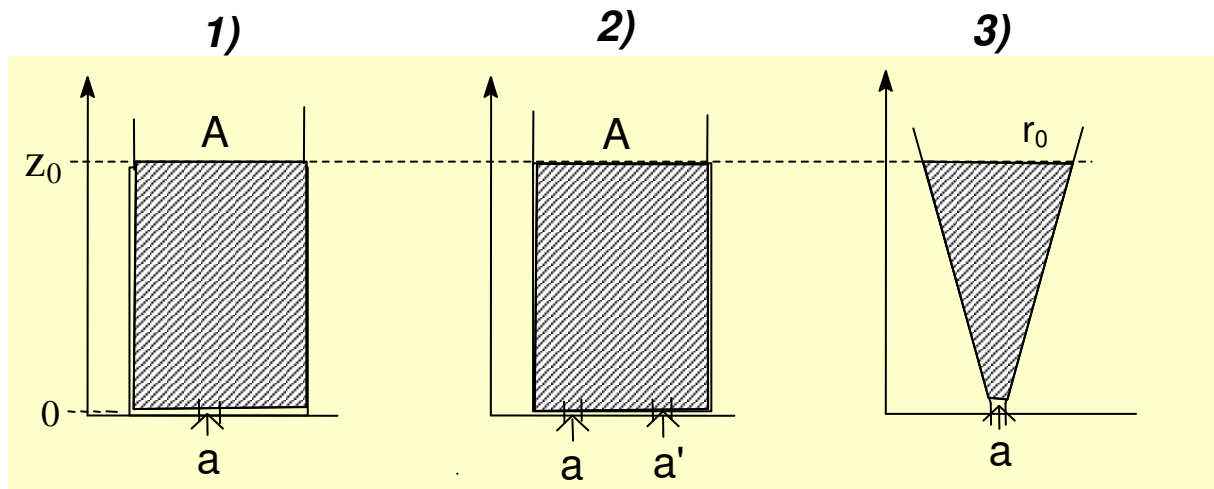
Calcolo della velocità media $\langle v \rangle$ rispetto alla superf. A :

con : $A = \pi r^2$, $dA = 2 \pi r dr$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \quad \langle v \rangle &= \frac{\int_A v dA}{\int_A dA} = \frac{\int_0^{r_o} v 2 \pi r dr}{\pi r_o^2} \\ \langle v \rangle &= \frac{1}{\pi r_o^2} 2 \pi C (r_o^2 \int_0^{r_o} r dr - \int_0^{r_o} r^3 dr) = \\ &= \frac{1}{r_o^2} 2 C (r_o^2 \times \frac{1}{2} r_o^2 - \frac{1}{4} r_o^4) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \quad \langle v \rangle = \frac{1}{2} C r_o^2 \quad \text{NOTA : } \langle v \rangle = \frac{1}{2} v_{max}$$

APPLICAZIONI BILANCI DI MASSA
TEMPO DI SVUOTAMENTO DI RECIPIENTI



$$Ac = En - Us + Cr, \quad \text{con } En = Cr = 0 \quad \rightarrow \quad \mathbf{Ac = -Us}$$

1) $dm/dt = -\omega^{Us} = -\rho v a$ (con $v = \langle v \rangle$ di uscita)

$$m = \rho V = \rho A z \quad \rightarrow \quad dm/dt = \rho A dz/dt = -\rho v a$$

$$\Rightarrow \quad dz/dt = -v a/A \quad (\text{Nota: indipendente da } \rho)$$

$$\frac{1}{2} m v^2 = m g z \quad \rightarrow \quad v = (2 g z)^{1/2} \quad (\text{Formula di Torricelli})$$

$$\Rightarrow \quad dz/dt = -a/A (2 g z)^{1/2} \quad \rightarrow \quad a/A (2g)^{1/2} dt = -z^{-1/2} dz$$

$$a/A (2g)^{1/2} \int_0^t dt = - \int_{z_0}^0 z^{-1/2} dz$$

$$\rightarrow a/A (2g)^{1/2} t_{sv} = -2 (0 - z_0)^{1/2} = 2 z_0^{1/2}$$

$$t_{sv} = (A/a) (2/g)^{1/2} z_0^{1/2} \quad (\text{Nota: prop. a } z_0^{1/2}, \text{ non } z_0)$$

2) $t_1 = \text{cost} \cdot 1/a \quad t_1' = \text{cost} \cdot 1/a' \quad t = \text{cost} \cdot 1/(a+a')$

$$1/t_1 = a/\text{cost} \quad 1/t_1' = a'/\text{cost} \quad 1/t = (a+a')/\text{cost}$$

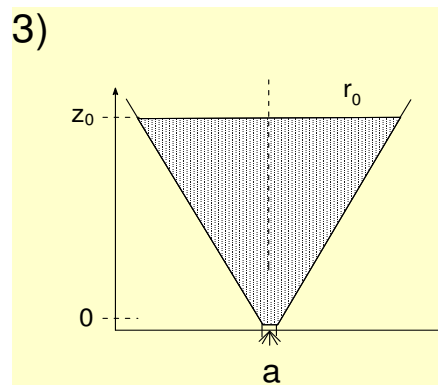
$$\Rightarrow \quad 1/t = 1/t_1 + 1/t_1' = (t_1 + t_1')/(t_1 t_1')$$

$$t_{sv} = t_1 t_1' / (t_1 + t_1')$$

ovvero, con 2 aperture il reciproco del tempo di svuotamento è uguale alla somma dei reciproci dei tempi corrispondenti alle singole aperture.

RECIPIENTE CONICO

3)



$$3) \quad dm/dt = -\omega^{Us} = -\rho v a$$

$$m = \rho V; \quad V = \pi r^2 z / 3; \quad r/r_0 = z/z_0 \rightarrow r = z r_0 / z_0$$

$$\Rightarrow m = \rho (\pi/3) \cdot (r_0/z_0)^2 z^3$$

$$dm/dt = -\rho v a = \rho (\pi/3) \cdot (r_0/z_0)^2 \cdot 3 z^2 dz/dt$$

$$\rightarrow -v a = \pi (r_0/z_0)^2 \cdot z^2 dz/dt = - (2 g z)^{1/2} \cdot a$$

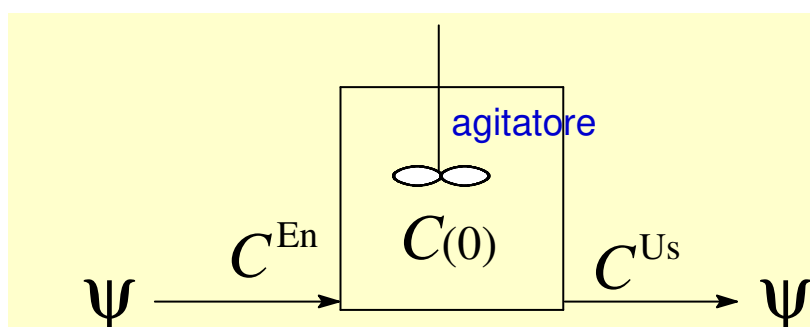
$$\int_0^t dt = -\pi/a (r_0/z_0)^2 (1/2 g)^{1/2} \int_{z_0}^0 z^{3/2} dz$$

$$t_{sv} = -\pi/a (r_0/z_0)^2 (1/2 g)^{1/2} \cdot 2/5 (0 - z_0^{5/2})$$

$$t_{sv} = 1/5 (\pi r_0^2/a) (2/g)^{1/2} z_0^{1/2} = 1/5 (A_0/a) (2/g)^{1/2} z_0^{1/2}$$

NOTA – Rispetto al recipiente cilindrico con uguale z_0 e A_0 il V è $1/3$, ma il t_{sv} è solo $1/5$. Ciò è dovuto alla diminuzione di A nel tempo.

ABBATTIMENTO DI INQUINANTI IN FASE LIQUIDA



La concentrazione a tempo zero è $C(0)$; dentro la vasca si assume una concentrazione uniforme e uguale a C^{Us} .

Per il caso di bilancio in moli, al raggiungimento delle condizioni di stato stazionario, con

$$\Phi = C \Psi \text{ e } \Psi^{En} = \Psi^{Us} :$$

$$dn/dt = \Phi_k^{En} - \Phi_k^{Us} + V \sum_j v_{j,k} r_j = 0$$

$$\text{e, dividendo per } \Psi, \text{ si ottiene : } C_k^{Us} - C_k^{En} = \theta \cdot \sum_j v_{j,k} r_j$$

con $\theta = V/\Psi =$ tempo medio di permanenza.

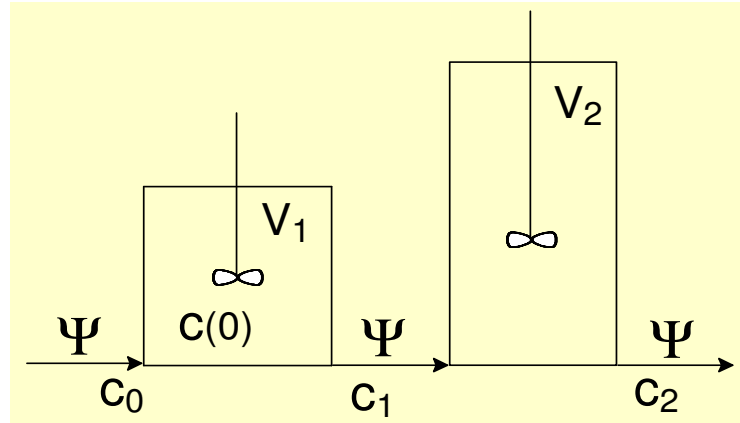
Se il reagente k scompare con un'unica cinetica di ordine 1

$$\Rightarrow v = -1 ; r = dC^{reaz}/dt = KC, \text{ dove } C = C^{Us} :$$

$$C_k^{Us} - C_k^{En} = -\theta K C_k^{Us} \Rightarrow C_k^{Us} = \frac{C_k^{En}}{1 + K\theta}$$

Nota - La C_k esistente a $t = 0$ non influenza il valore finale (a tempo infinito) di C_k^{Us} , ma solo il tempo necessario per raggiungere le condizioni di stato stazionario.

2 VASCHE IN SERIE



$$C_1(\infty) = C_0 / (1 + K_1 \theta_1)$$

La concentrazione C_2 in uscita dal secondo reattore si trova dalla stessa formula, tenendo presente che la concentrazione in entrata è $C_1(\infty)$:

$$C_2(\infty) = C_1(\infty) / (1 + K_2 \theta_2) = C_0 / [(1 + K_1 \theta_1) (1 + K_2 \theta_2)]$$

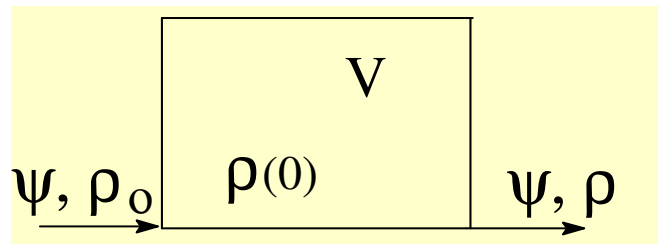
NOTA. Ponendo $dC_2 / d\theta_1 = 0$, si dimostra che a parità della somma dei volumi $V_1 + V_2$ (quindi $\theta_1 + \theta_2 = \text{cost.}$) e con la stessa T nei due reattori (quindi $K_1 = K_2$) C_2 è **minima quando** $V_1 = V_2$.

Definendo $\theta_1 + \theta_2 = \text{cost.}$, il denominatore diventa:

$(1 + K \theta_1) [(1 + K (\text{cost.} - \theta_1))]$; sviluppando e ponendo la derivata rispetto a $\theta_1 = 0$, si ottiene :

$$2\theta_1 = \text{cost.} = \theta_1 + \theta_2 \Rightarrow \theta_1 = \theta_2$$

DISINQUINAMENTO DI BACINI – Es. (5,II) p. 134



L'acqua di un bacino di 15000 m^3 contiene un componente tossico alla concentrazione $\rho(0)$ al tempo $t = 0$; il bacino è alimentato da un corso d'acqua con portata volumetrica $\Psi = 1 \text{ m}^3/\text{s}$ e concentrazione costante ρ_0 del componente indesiderato. **Non** si hanno reazioni chimiche e le condizioni **non** sono di stato stazionario.

Determinare la concentrazione ρ in uscita in funzione del tempo e il tempo necessario perché la concentrazione ρ si riduca di 100 volte se alimentato con acqua pura ($\rho_0 = 0$).

Poiché manca il termine reazionale, il bilancio di massa è semplicemente $dm/dt = \omega^{\text{En}} - \omega^{\text{Us}}$

con $m = V \rho$; $\omega = \Psi \cdot \rho$ (con $\Psi^{\text{En}} = \Psi^{\text{Us}}$)

$$\Rightarrow dm/dt = V \cdot d\rho/dt = \Psi (\rho_0 - \rho)$$

$$\rightarrow d\rho/dt = (\Psi/V) (\rho_0 - \rho)$$

$$\text{ovvero: } d\rho / (\rho_0 - \rho) = dt / \theta$$

dove $\theta = V/\Psi$ è il tempo medio di permanenza.

NOTA. Analogo al bilancio in moli visto prima (Diapo

$$3,4): dn/dt = \Phi^{\text{En}} - \Phi^{\text{Ex}} + V \sum_j v_{j,k} r_j =$$

$$\Psi (C^{\text{En}} - C^{\text{Ex}}) + V \sum_j v_{j,k} r_j,$$

ma senza reazioni nè condizioni di stato stazionario.

Integrando:

$$\ln [(\rho_o - \rho) / (\rho_o - \rho(0))] = -t / \theta$$

$$\rightarrow \rho = \rho_o - (\rho_o - \rho(0)) \cdot e^{-t/\theta}$$

Se il bacino è alimentato con acqua pura ($\rho_o = 0$),

$$\rightarrow \rho = \rho(0) \cdot e^{-t/\theta}$$

NOTA: come l'equazione cinetica integrata per una reazione di ordine 1, con $K = 1/\theta$ (dimensioni $\equiv t^{-1}$).

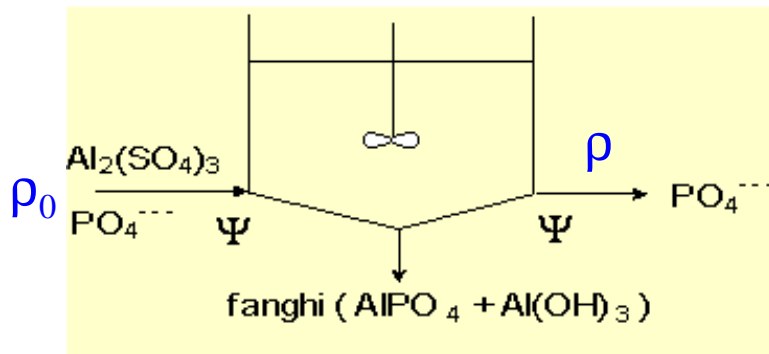
Con $\rho/\rho(0) = 10^{-2}$ e

$$\theta = 15000 \text{ m}^3 / 1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} = 15000 \text{ s} :$$

$$\ln 10^{-2} = -t/\theta = -t / 15000 \text{ s}$$

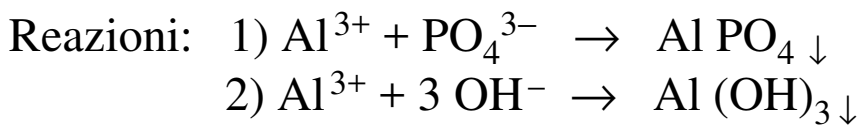
$$t = - (15000 \text{ s} / 3600 \text{ s/h}) \cdot \ln 10^{-2} = 19.2 \text{ h}$$

ABBATTIMENTO FOSFATI SOLUBILI CON $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Trattamento terziario depuratore acque reflue)



Esercizio (4, II), p. 133

Per aggiunta di solfato di alluminio, i fosfati precipitano come sale di Al.



DATI : $\psi = 150 \text{ L/s}$; $\rho_{\text{P},0} = 6.3 \text{ mg/L}$; $\rho_{\text{P}} = 0.9 \text{ mg/L}$;
 $\rho_{\text{Al},0} = 13 \text{ mg/L}$; $\rho_{\text{Al}} = 0$

$$dm/dt = \omega = \omega^{\text{En}} - \omega^{\text{Us}} + M V dC^{\text{reaz}}/dt \quad \text{con } \omega = \rho \Psi$$

In condizioni di stato stazionario :

$$\rightarrow dm/dt = (\rho \Psi)^{\text{En}} - (\rho \Psi)^{\text{Us}} + M V \sum_j v_j r_j = 0$$

$$\Psi(\rho_{\text{Al},0} - \rho_{\text{Al}}) - (r_1 + r_2) M_{\text{Al}} V = 0 \quad (\text{due reaz. per Al}) \quad \text{eq. 1)}$$

$$\Psi(\rho_{\text{P},0} - \rho_{\text{P}}) - r_1 M_{\text{P}} V = 0 \quad (\text{una sola reaz. per P}) \quad \text{eq. 2)}$$

NOTA : ρ in mg/L ; r in $(\text{mmol/L})\text{s}^{-1}$; M in mg/mmol

$$\omega_{\text{fanghi}} = (r_1 M_{\text{AlPO}_4} V + r_2 M_{\text{Al(OH)}_3} V) \text{ mg/s} \quad \text{eq. 3)}$$

con: $M_{\text{Al}} = 27$, $M_{\text{P}} = 31$, $M_{\text{AlPO}_4} = 122$, $M_{\text{Al(OH)}_3} = 78 \text{ (mg/mmol)}$

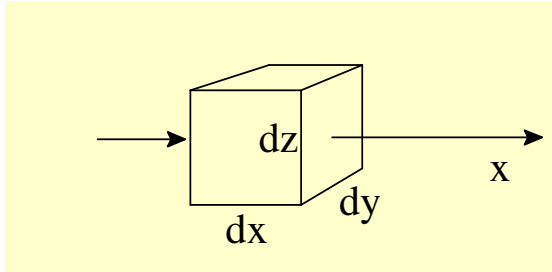
$$\text{da eq. 1)} \rightarrow V(r_1 + r_2) = 72.22 \text{ mmol/s};$$

$$\text{da eq. 2)} \rightarrow V r_1 = 26.13 \text{ mmol/s} ; \rightarrow V r_2 = 46.09 \text{ mmol/s}.$$

Introducendo questi valori nella 3) :

$$\omega_{\text{fanghi}} = 6783 \text{ mg/s} = 6783 \cdot 3600 \cdot 24 \cdot 10^{-6} = 586 \text{ kg/giorno}$$

BILANCIO DI MASSA DIFFERENZIALE PER IL COMPONENTE k



Si considerano i flussi di materia attraverso la faccia perpendicolare all'asse x (per gli altri 2 assi valgono le stesse considerazioni).

Per il componente k : $\omega_{k,x}^{\text{En}} = \rho_k v_{k,x} A = \rho_k v_{k,x} dy dz$ (poiché $A = dy dz$).

La corrispondente portata posta a $x + dx$ sarà:

$$\omega_{k,(x+dx)}^{\text{Us}} = \omega_{k,x} + (\partial \omega_{k,x} / \partial x) dx$$

quindi la **portata netta** ω_k lungo x risulta:

$$\omega_{k,x} = \partial m_{k,x} / \partial t = \omega_k^{\text{En}} - \omega_k^{\text{Us}} = - (\partial \omega_{k,x} / \partial x) dx$$

Sostituendo $\omega_{k,x} = \rho_k v_{k,x} dy dz$

$$\Rightarrow \omega_{k,x} = - [\partial (\rho_k v_{k,x}) / \partial x] dx dy dz$$

Ricordando che $V = dx dy dz$:

$$\Rightarrow \partial m_{k,x} / \partial t = - [\partial (\rho_k v_{k,x}) / \partial x] \cdot V$$

$$\text{e che } \rho = m / V \Rightarrow \partial \rho_k / \partial t = - \partial (\rho_k v_{k,x}) / \partial x$$

Nota: 1) partendo da questa si può ricavare la 2^a legge di Fick per la diffusione; 2) nell'equazione di partenza del modello di Pasquill, tiene conto della advezione nella direzione del vento; con $v = \text{cost.}$, infatti, si riduce a:

$$\partial \rho_k / \partial t = - v_{k,x} \cdot \partial \rho_k / \partial x$$

In presenza di termini reazionali (fino ad ora trascurati),

$$\text{diventa: } \partial \rho_k / \partial t = - \partial (\rho_k v_{k,x}) / \partial x + M_k \sum_j v_{k,j} r_j$$

Questa equazione può essere riscritta sviluppando la derivata del prodotto $(\rho_k v_{k,x})$ e riordinando i termini :

$$\partial \rho_k / \partial t = - \partial (\rho_k v_{k,x}) / \partial x + M_k \sum_j v_{k,j} r_j$$

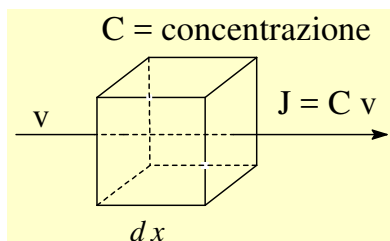
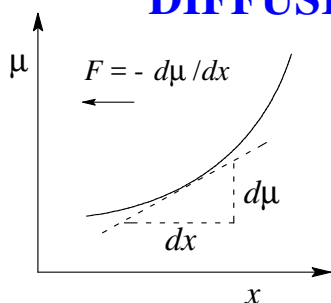
$$\partial \rho_k / \partial t + v_{k,x} (\partial \rho_k / \partial x) = - \rho_k (\partial v_{k,x} / \partial x) + M_k \sum_j v_{k,j} r_j$$

ovvero,

$$d \rho_k / d t = - \rho_k (\partial v_{k,x} / \partial x) + M_k \sum_j v_{k,j} r_j$$

dove la somma dei due termini al primo membro rappresenta la derivata totale (detta anche derivata sostanziale) $d \rho_k / d t$, ovvero, la variazione di ρ_k rispetto al tempo per un punto che si muove con velocità v lungo x (punto di vista **Lagrangiano**), mentre il termine $\partial \rho_k / \partial t$ (derivata parziale) misura la variazione di ρ_k nel tempo in un punto di coordinata x fissa (punto di vista **Euleriano**).

DIFFUSIONE MOLECOLARE



In un **processo di trasporto** ogni particella è sottoposta ad una forza, $F = -dU/dx$, che agisce lungo una direzione (x) ed è controbilanciata da una forza resistiva ($f v$) proporzionale alla velocità. Si raggiungono molto rapidamente condizioni di stato stazionario, dove la forza netta = 0 $\rightarrow F - f v = 0 \rightarrow v = F/f$ (dove $f \equiv \text{massa}/t$ è il coefficiente di attrito).

Nel caso della **diffusione molecolare** la forza F deriva da un gradiente di concentrazione e l'energia potenziale U associata è il potenziale chimico (μ). Se μ aumenta in una direzione, la forza è applicata in direzione opposta.

$$\mu = \mu^0 + RT \ln C \rightarrow F = -d\mu/dx = -RT d \ln C/dx$$

$$F - f v = 0 \rightarrow v = F/f \quad (f \equiv \text{massa}/t)$$

$$v = F/(N_A f) = -RT/(N_A f) \cdot d \ln C/dx$$

$$\Rightarrow v = -\frac{k_B T}{f C} \times \left(\frac{dC}{dx} \right) \quad \text{NOTA. Occorre dividere per il numero di Avogadro } (N_A) \text{ perché } R \text{ è riferito a 1 mole, } f \text{ ad 1 molecola.}$$

Un **FLUSSO** (J) è definito come *portata* (in numero di particelle o in massa o in moli) *per unità di superficie*

$$\Rightarrow \text{in termini di massa } J = \omega/A \equiv \text{massa cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Abbiamo visto in precedenza che } \omega = \rho v A \Rightarrow \mathbf{J = \rho v}$$

o, in termini di moli, al posto di ρ si ha C : $\mathbf{J = C v}$

Quando tutte le particelle hanno la stessa velocità v^* si ha **flusso convettivo** (spostamento del baricentro dell'intero sistema). $J_k = \rho_k v_k$ può essere scomposto in $J_k = \rho_k (v_k - v^*) + \rho_k v^*$ dove $J_k = \rho_k v^*$ è il contributo del componente k al flusso convettivo, mentre la parte non convettiva è definita **flusso diffusivo** : $J_k = \rho_k (v_k - v^*)$ oppure (moli anziché massa): $J_k = C_k (v_k - v^*)$ che per $v^* = 0$ (velocità nulla del baricentro) diventa **$J_k = C_k v_k$** .

Introducendo la relazione $v = -k_B T / (f C) \cdot dC/dx$
 $J = C v = -k_B T / f \cdot dC/dx \quad (J \equiv \text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1})$

$$\Rightarrow \quad J = -D \left(\frac{dC}{dx} \right) \quad \text{1ª Legge di Fick}$$

con $D = k_B T / f =$ **coefficiente di diffusione** o **diffusività**; il segno $-$ indica che il flusso è positivo se il gradiente di concentrazione è negativo.

Ogni molecola segue un cammino random con una certa velocità assoluta, ma globalmente si muove in una direzione preferenziale (x) con velocità v .

Lo spazio medio x in funzione del tempo è dato da :

$$\langle x^2 \rangle = 2 D \cdot t \quad \text{Equazione di Einstein}$$

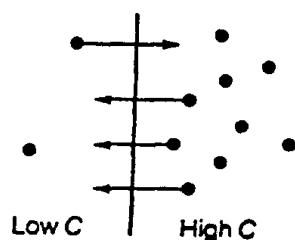


FIGURE 15 - 5

A high concentration to the right of an imaginary partition produces greater probability for motion to the left than to the right. Each molecule has an equal probability of crossing the partition, but because there are more molecules on the right, the number that move from right to left is greater than the number crossing in the other direction.

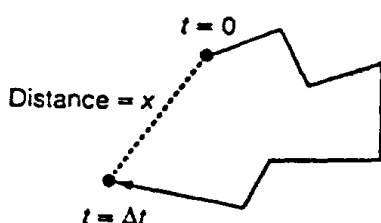


FIGURE 15 - 6

Brownian motion of a molecule can be described by a random walk, in which x is the net distance moved in time Δt . From the analysis of the random walk in Section 14-12 we expect that the mean square displacement \bar{x}^2 (analogous to the mean square end-to-end distance in a polymer chain) should be proportional to Δt . The exact equation, $\bar{x}^2 = 2D\Delta t$, was originally derived by Einstein.

Per macromolecole in soluzione, il valore del coefficiente di diffusione D è $10^{-8} - 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; si può calcolare che in queste condizioni per coprire la distanza di una cella (10^{-4} cm) una molecola impiega circa 5 msec . [$t = 10^{-8} \text{ cm}^2 / (2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ s}$], ma 160 anni per percorrere 1 metro.

Per molecole in fase gas, tuttavia, il valore di D è maggiore di diversi ordini di grandezza ($10^{-1} - 10 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ in fase gas e in condizioni di *diffusione turbolenta*). Si ha diffusione turbolenta in presenza di forze tangenziali che hanno l'effetto di un “agitatore”, aumentando così la velocità di diffusione.

DIFFUSIONE MOLECOLARE E TURBOLENTA IN SERIE

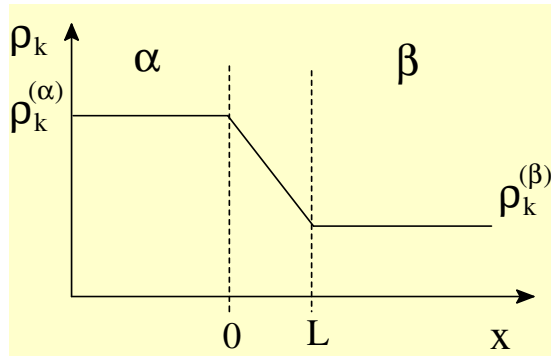


Figura 1

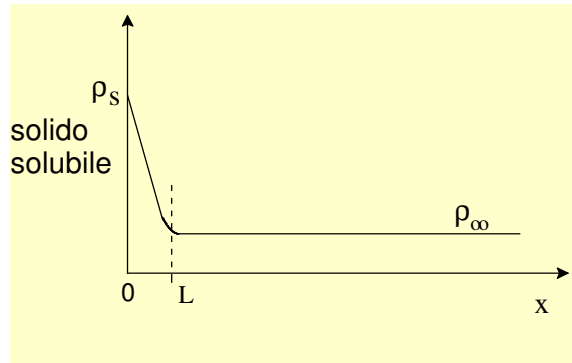


Figura 2

Quando la diffusione molecolare e turbolenta avvengono contemporaneamente (in parallelo), la prima (molto più lenta) è trascurabile, mentre quando avvengono in serie la velocità del processo è determinata dalla diffusione molecolare. È quanto avviene tra due fasi liquide agitate (α e β , Figura 1), contenenti un composto solubile in entrambe, comunicanti attraverso un setto poroso ($0 \leq x \leq L$) dove la diffusione avviene con meccanismo molecolare.

C'è una situazione analoga per un solido in contatto con un solvente (Figura 2). All'interfaccia solido/liquido, la concentrazione è ρ_s , corrispondente alla solubilità del solido, mentre lontano dalla superficie (nel solvente agitato) la concentrazione (costante) è ρ_∞ .

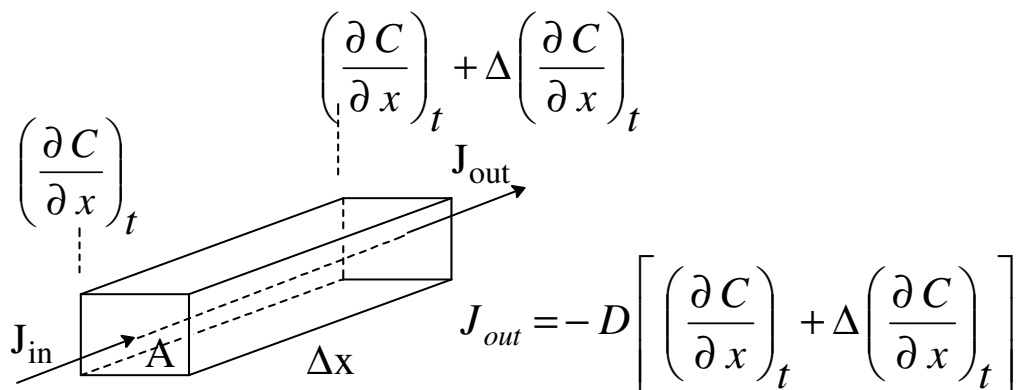
Nella zona $0 \leq x \leq L$ il soluto si diffonde secondo la **1ª legge di Fick**. Essendo le concentrazioni costanti per $x = 0$ e $x \geq L$, l'integrazione di $J_k = -D_k \cdot (\partial \rho_k / \partial x)$ porta a:

$$J_k = (D_k / L) \cdot \Delta_{s,\infty} \rho_k = K \cdot \Delta_{s,\infty} \rho_k$$

2^a LEGGE DI FICK

La 1^a legge di Fick vale a ciascun tempo fisso, ma con il passare del tempo il gradiente di concentrazione diminuisce. Quindi, per descrivere l'evoluzione del processo occorre un'altra equazione.

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{\phi_{in} - \phi_{out}}{\Delta V} = \frac{A(J_{in} - J_{out})}{\Delta V} = \frac{J_{in} - J_{out}}{\Delta x}$$



$$J_{out} = -D \left[\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t + \Delta \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t \right]$$

$$J_{in} = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t$$

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{-D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t + D \left[\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t + \Delta \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t \right]}{\Delta x} = \frac{D \Delta \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t}{\Delta x}$$

Convertendo i limiti Δ a derivata si ottiene:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_x = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_t \quad \text{2^a Legge di Fick}$$

La variazione di concentrazione per unità di tempo è proporzionale alla differenza tra flusso in entrata e in uscita, una relazione che porta alla 2^a legge di Fick.

2ª legge di Fick → **DIFFUSIONE MOLECOLARE**

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_x = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)_t$$

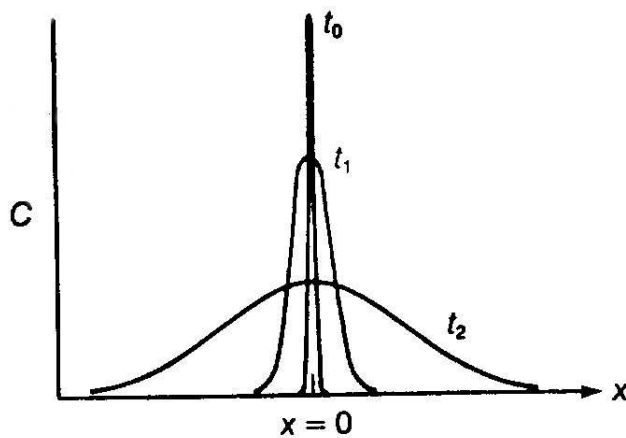
La soluzione dipende dalle condizioni al contorno:

se inizialmente ($t=0$) tutta la massa è concentrata su un piano (a $x=0$) e x può andare da $-\infty$ a $+\infty$, la soluzione (concentrazione in funzione di x e t) è:

$$\Rightarrow C_{(x,t)} = \frac{C_0}{2\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right)$$

da cui si ottiene anche la distanza quadratica media (relazione di Einstein) :

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 C_{(x)} dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} C_{(x)} dx} = 2 D t$$



(da E.& C., Cap. 15)

La C massima è sempre a $x = 0$, ma diminuisce nel tempo. Notare anche che D e t hanno lo stesso effetto.

Per ciascun $x \neq 0$, all'aumentare del tempo il fattore preesponenziale diminuisce, mentre quello esponenziale aumenta. Come risultato, la C prima aumenta, raggiunge un massimo, poi diminuisce. [\[Verificare con simulazione in GWBASIC\]](#)

La presenza in una massa fluida di vortici, dovuta a forze tangenziali locali e a gradienti di temperatura, dà luogo a **diffusione turbolenta**, caratterizzata da coefficienti di diffusione, o diffusività, più grandi rispetto alla semplice diffusione molecolare; per la diffusione turbolenta, ***D*** è dell'ordine di **10 cm²/s per masse gassose** e di **10⁻² cm²/s per masse liquide**.

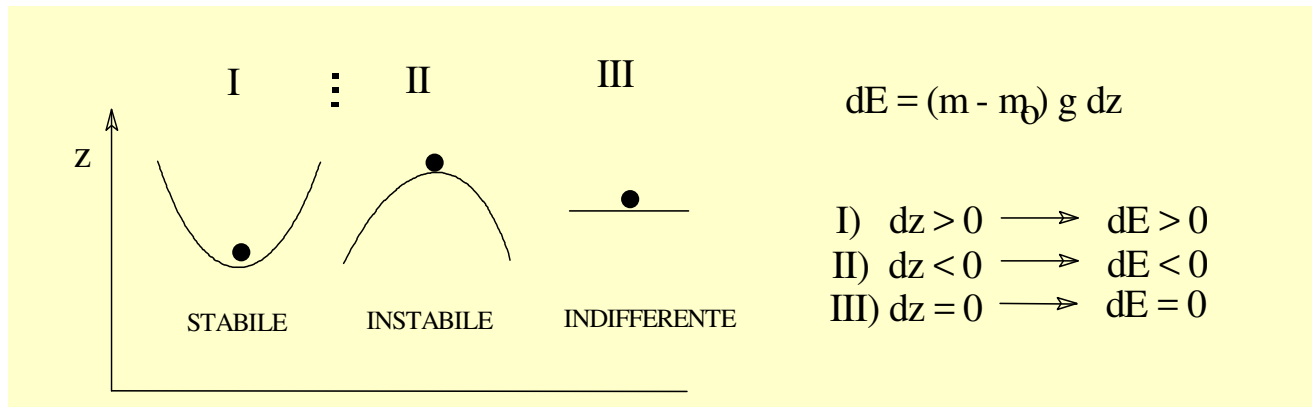
- La diffusività turbolenta è > della diffusività molecolare. La somma si indica di solito con un solo termine (*D*).

-La 2^a eq. di Fick (da completare con le derivate relative agli assi *y* e *z*) è parte di quella da risolvere nel **MODELLO DI PASQUILL**, dove occorre anche tenere conto del vento che (con velocità costante) sposta il baricentro (advezione) lungo la direzione *x*. Sono assenti termini reazionali. L'equazione differenziale da risolvere si può ricavare (trattazione qui non riportata) anche direttamente dalla $-\partial \rho_k / \partial t = -\partial (\rho_k v_{k,x}) / \partial x$ trovata in precedenza :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \right) - v \frac{\partial \rho}{\partial x} = 0$$

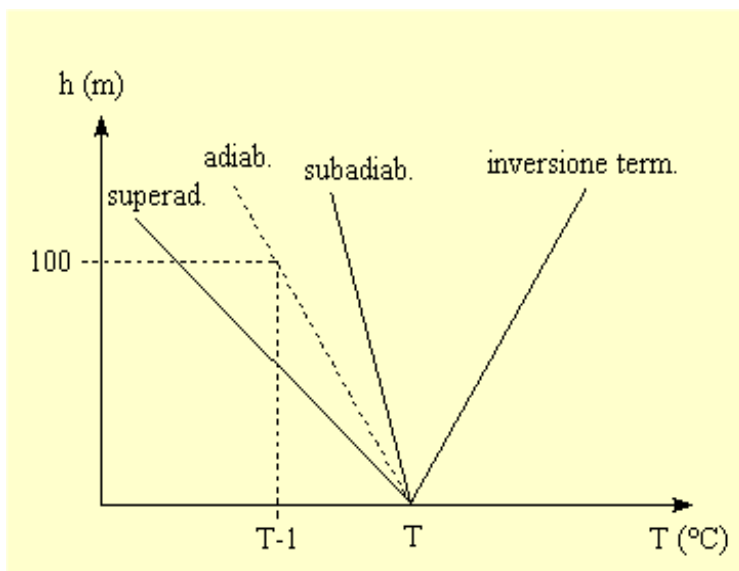
É utilizzata anche in molti altri modelli (detti **gaussiani**) per previsioni di impatto ambientale e in modelli numerici di simulazione (come, ad es., MOCDENS3D) anche in fase liquida per prevedere l'intrusione di un cuneo salino attraverso un mezzo poroso [vedi, ad es. : Oude Essink G.H.P., "Salt water intrusion in a three-dimensional round water system in the Netherlands: a numerical study", *Transport in Porous Media*, 43 (2001) 137-158] .

STABILITA' DELL'ARIA



VELOCITÀ DI RAFFREDDAMENTO ADIABATICO DELL'ARIA SECCA (*dry adiabatic lapse rate*)

Il raffreddamento compensa l'aumento di energia potenziale gravitazionale.



$$m g dh = -C_p dT$$

$$\frac{dT}{dh} = -M^{aria} g / \overline{C_p}$$

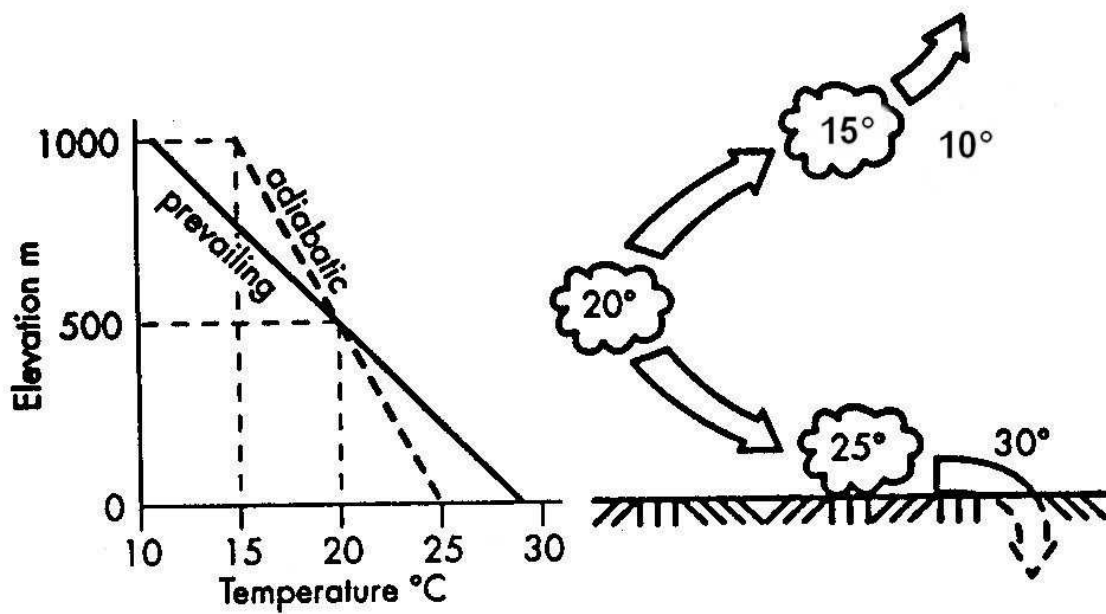
$$M^{aria} = 0.8 \times 28 + 0.2 \times 32$$

$$\approx 0.029 \text{ kg mol}^{-1}$$

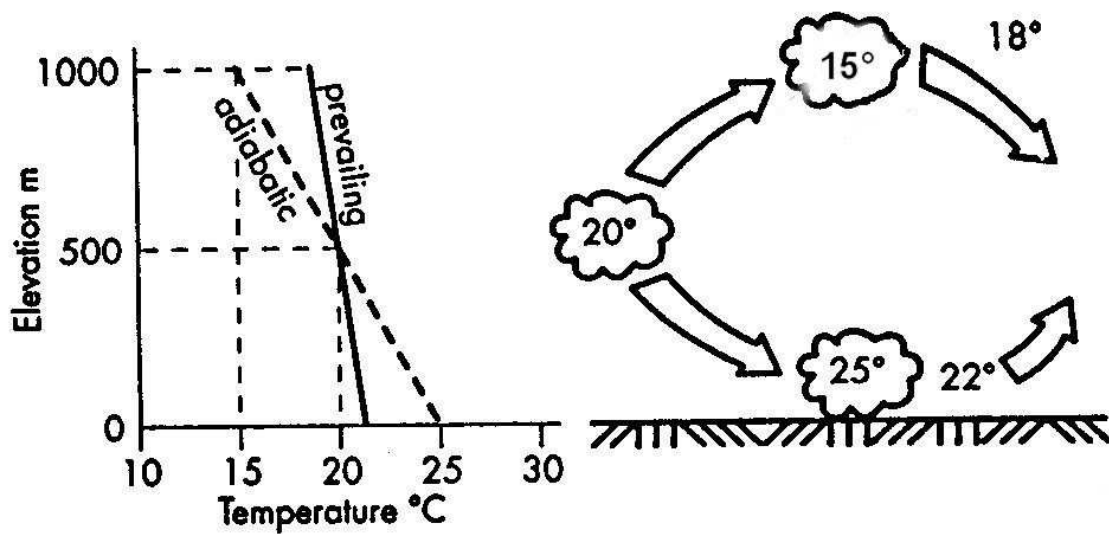
$$\overline{C_p} = 7/2 R \approx 29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \frac{dT}{dh} \approx -\frac{0.029 \times 9.81}{29} \approx$$

$$\approx -0.01 \text{ K m}^{-1} = -1 \text{ K/100 m}$$



A. Super-adiabatic conditions (unstable)



B. Sub-adiabatic conditions (stable)

Figure 19-9. Stability and vertical air movement.

Forma del pennacchio in funzione delle condizioni di stabilità dell'aria

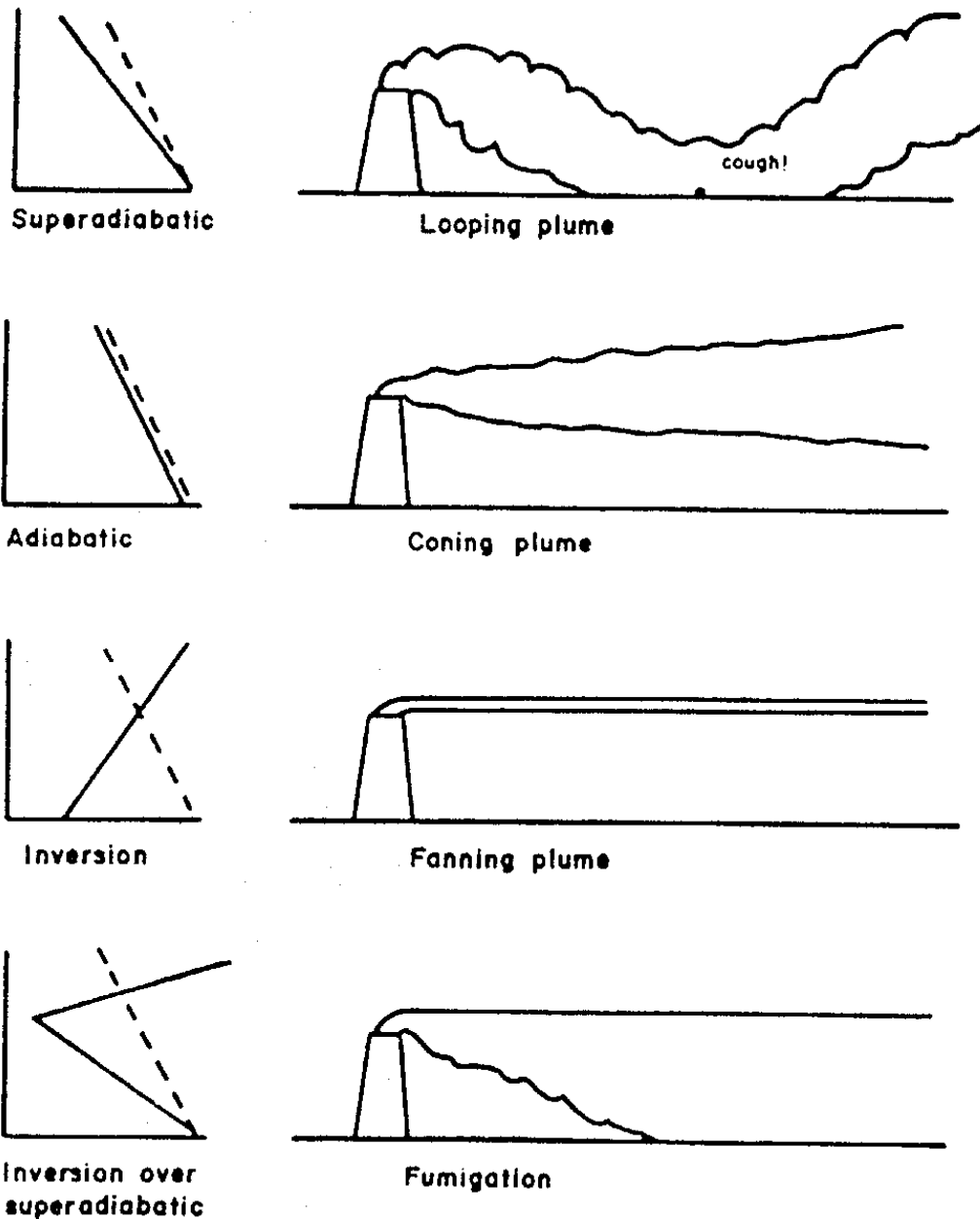
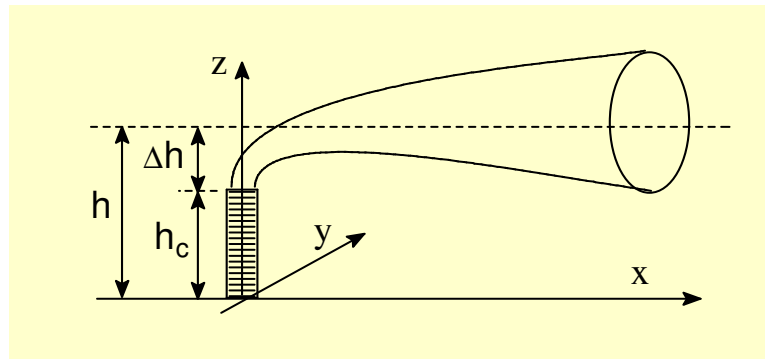


Figure 19-12. Plume shapes and atmospheric stability.
da Vesilind et al., Cap. 19

DIFFUSIONE TURBOLENTA : PENNACCHIO DI CIMINIERA

La massa gassosa emessa con continuità da una ciminiera assume un aspetto conico per effetto della **diffusione turbolenta** nelle tre direzioni e per effetto **advettivo** dovuto al vento con velocità costante v lungo x .



Nella assunzione di condizioni stazionarie l'equazione da risolvere è:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \right) - v \frac{\partial \rho}{\partial x} = 0$$

Una soluzione approssimata (**modello di Pasquill**) è data da:

$$\rho_{(x,y,z)} = \frac{\omega}{2 \pi \sigma_y \sigma_z v} e^{-\frac{y^2}{2 \sigma_y^2}} \left[e^{-\frac{(z-h)^2}{2 \sigma_z^2}} + e^{-\frac{(z+h)^2}{2 \sigma_z^2}} \right]$$

con: ρ = conc. inquinante (g/m^3) [Nota: $\rho = C \cdot M$]

ω = vel. emissione inquinante (g/s) ;

v = vel. vento lungo x (m/s) ;

σ_y, σ_z = deviazione standard del pennacchio (m)

Di particolare interesse è la **concentrazione al suolo** ($z = 0$) per $y = 0$

$$\rho_{(x,0,0)} = \frac{\omega}{\pi \sigma_y \sigma_z v} e^{-\frac{h^2}{2\sigma_z^2}}$$

Ricordando che $\sigma_y, \sigma_z = f(x)$, ponendo $\sigma_y = k \sigma_z$ e $d\rho/d\sigma_z = 0$, la massima concentrazione al suolo si ha per

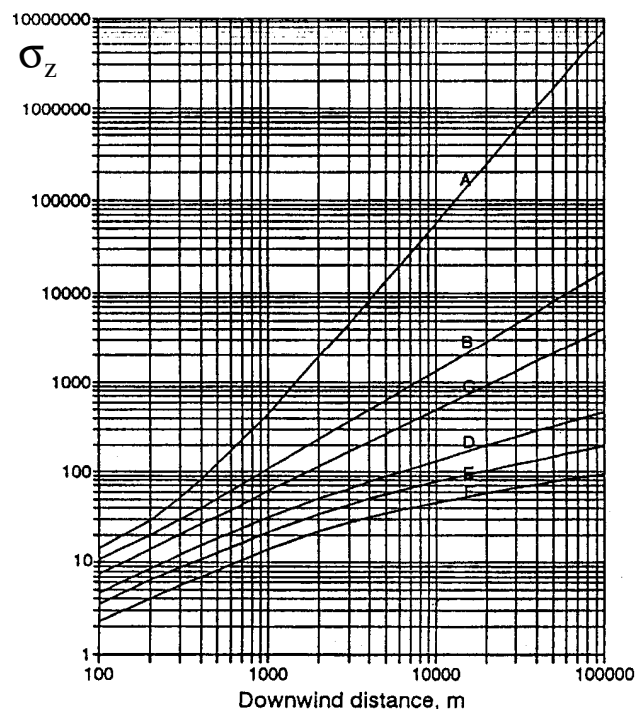
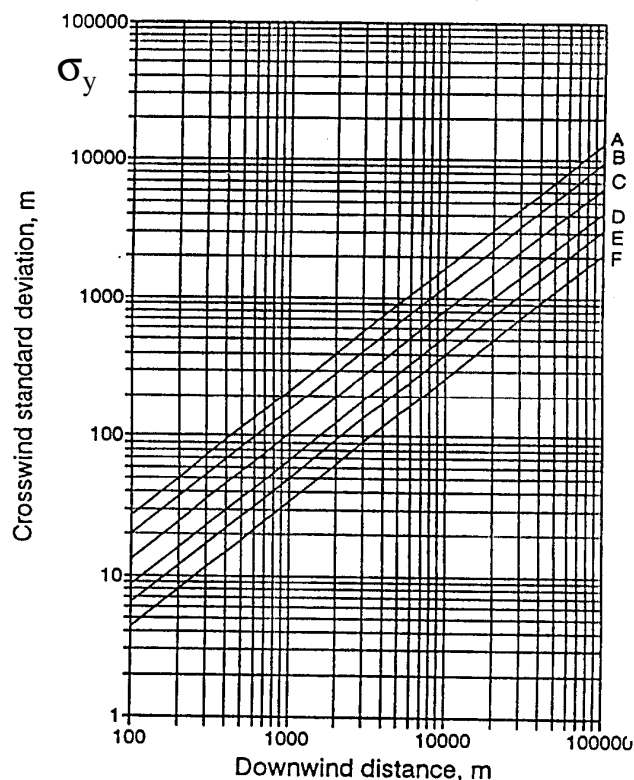
$$\sigma_z = \frac{h}{\sqrt{2}} \rightarrow \rho_{MAX} = \frac{2\omega}{\pi v h^2 e}$$

- La distanza x dalla ciminiera alla quale $\sigma_z = h/\sqrt{2}$ dipende dalla classe di stabilità: x è tanto minore quanto più le condizioni sono super-adiabatiche. Il modello di Pasquill individua sette classi (A-G) di stabilità. A-C sono super-adiabatiche, D è neutra, E ed F sub-adiabatiche e G indica inversione termica.

- $\rho_{MAX} = \frac{2\omega}{\pi v h^2 e}$ contiene l'approssimazione $\sigma_y = \sigma_z$ ($\sigma_y < \sigma_z$ solo per la classe A, $\sigma_y > \sigma_z$ per le classi C-G).

Si può notare che il valore di ρ_{MAX} (anche se non è il solo fattore importante ai fini della dispersione) diminuisce con h e v ; ρ_{MAX} non rivela una dipendenza diretta dalla classe di stabilità, ma il Δh da aggiungere all'altezza fisica della ciminiera aumenta con la super-adiabaticità.

- Si può calcolare la concentrazione all'uscita della ciminiera da $\omega = \rho_{us} \Psi = \rho_{us} v_{us} A = \rho_{us} v_{us} \pi (d/2)^2$ se si conoscono la portata di emissione (ω), la velocità media di uscita (v_{us}) e il diametro (d).



R. Vismara, “Ecologia applicata”, Hoepli Ed.: dispersione valutata da: $\sigma_y = a x^b$; $\sigma_z = c x^d + f$, con valori di a, b, c, d, f diversi per ciascuna classe di stabilità e per $x < 0 >$ di 1 km.

STABILITÀ ATMOSFERICA IN VARIE CONDIZIONI

GIORNO : INSOLAZIONE

| vel. vento (m/s) | forte | media | debole |
|---------------------|-------|-------|--------|
| < 2 | A | A-B | B |
| 2-3 | A-B | B | C |
| 3-5 | B | B-C | C |
| 5-6 | C | C-D | D |
| >6 | C | D | D |

NOTTE : NUVOLOSO

| > 50 % | < 50% |
|--------|-------|
| E | F |
| E | F |
| D | E |
| D | D |
| D | D |

Il modello di Pasquill assume che il vento sia uniforme, unidirezionale e con velocità costante. È naturalmente un'approssimazione. Questi parametri possono variare nel tempo e con l'altitudine.

Sicuramente, la **velocità del vento** (di solito misurata a 10 m dal suolo) aumenta con l'altitudine e può essere valutata con la relazione:

$$v = v_o \left(\frac{h}{h_o} \right)^n$$

dove v_o è la velocità misurata all'altezza h_o e l'esponente n può essere valutato in funzione della classe di stabilità:

| Classe di stabilità | n |
|--|------|
| Super-adiabatica (A, B, C) | 0.20 |
| Adiabatica (D) | 0.25 |
| Sub-adiabatica (E) | 0.33 |
| Fortemente sub-adiabatica o inversione termica (F, G) | 0.50 |

ALTEZZA EFFETTIVA DEL PENNACCHIO

(Vesilind, Cap. 19)

L'asse del pennacchio si eleva rispetto all'altezza della ciminiera. L'incremento di altezza dipende, tra altri fattori, dalla velocità di uscita e dalla portata in calore (che determina un diverso effetto di galleggiamento) e può essere valutato approssimativamente con la relazione:

$$\Delta h = a \cdot V_{us} \cdot d / v + b \cdot Q^{0.5} / v$$

$Q \equiv kJ s^{-1}$ (portata di calore emesso)

$\Delta h \equiv m$ (incremento altezza)

$d \equiv m$ (diametro ciminiera)

$V_{us} \equiv m s^{-1}$ (velocità di uscita del gas)

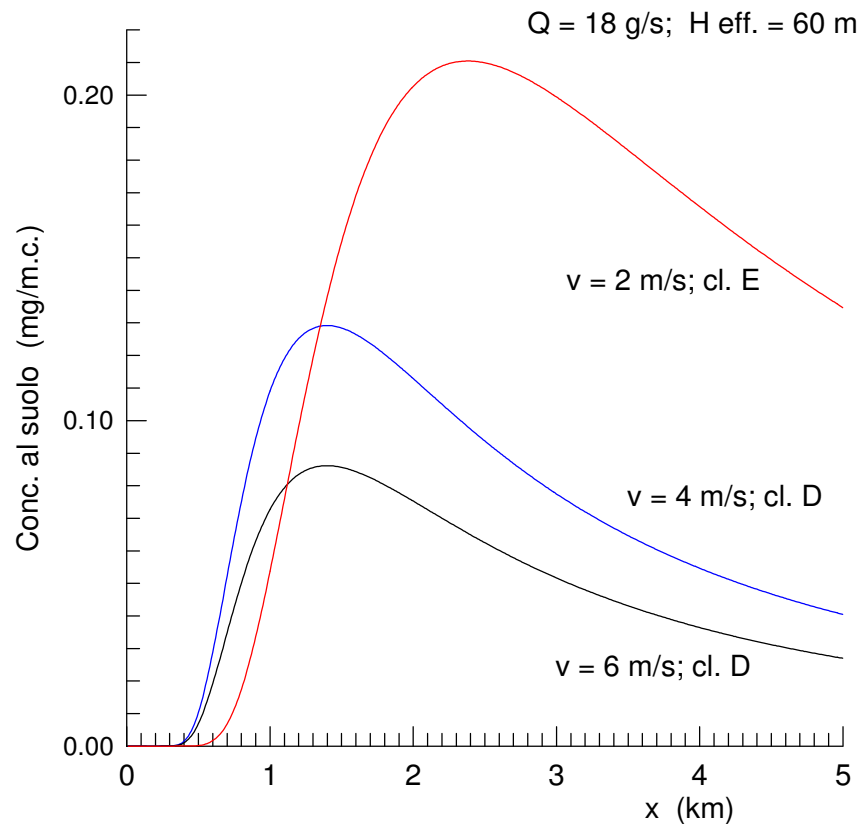
$v \equiv m s^{-1}$ (velocità del vento)

| Classe di stabilità | <i>a</i> | <i>b</i> |
|---------------------|----------|----------|
| superadiabatica | 3.47 | 5.15 |
| neutra | 0.35 | 2.64 |
| subadiabatica | - 1.04 | 2.24 |

NOTA. Condizioni di super-adiabaticità aumentano la altezza effettiva del pennacchio.

È un'equazione approssimata che distingue tra tre sole classi di stabilità e non tiene in conto le diverse specifiche tipologie morfologiche, ad esempio, aperta campagna o ambiente cittadino.

EFFETTO DELLA VELOCITÀ DEL VENTO

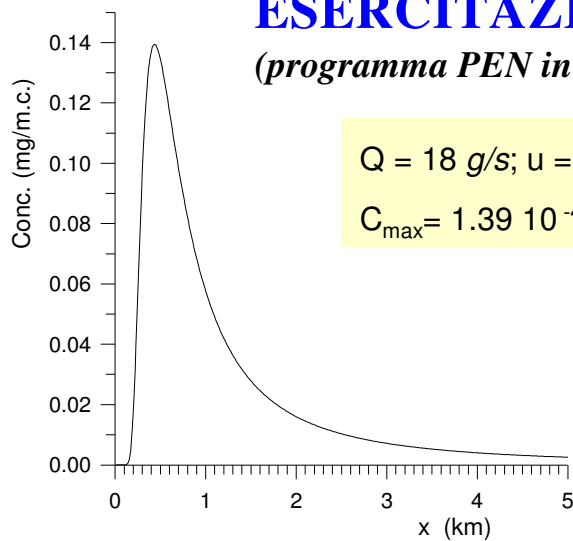


La velocità del vento si trova al denominatore del fattore preesponentiale, quindi la concentrazione al suolo diminuisce all'aumentare della velocità, a parità di altre condizioni.

Nel caso di emissione notturna, la maggiore velocità del vento ha un doppio effetto favorevole perché, oltre ad aumentare la dispersione, porta la classe di stabilità da subadiabatica ad adiabatica (vedere Diapo 28). Anche in condizioni diurne e soleggiate, sebbene tenda a ridurre la superadiabacità, l'effetto globale della velocità del vento è favorevole. Occorre però notare che l'effetto favorevole è attenuato dalla riduzione di altezza effettiva del pennacchio (Diapo precedente).

ESERCITAZIONI AL COMPUTER

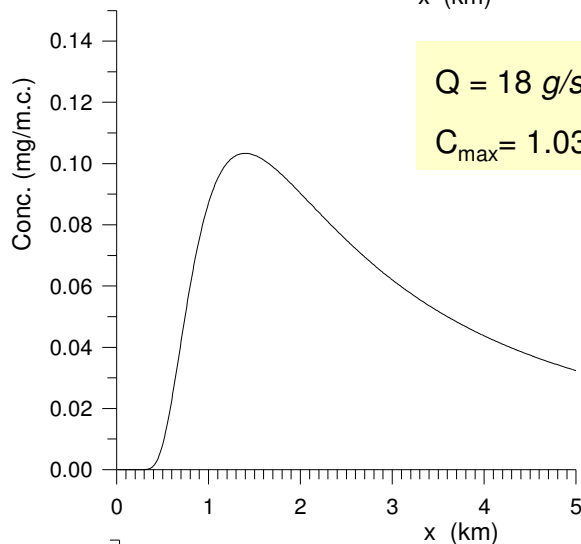
(programma *PEN* in ambiente *GWBasic*)



$Q = 18 \text{ g/s}$; $u = 5 \text{ m/s}$; $H = 60 \text{ m}$; cl. Stab. = **B**

$C_{\max} = 1.39 \cdot 10^{-4} \text{ g/m}^3$; $x_{\max} = 0.43 \text{ km}$

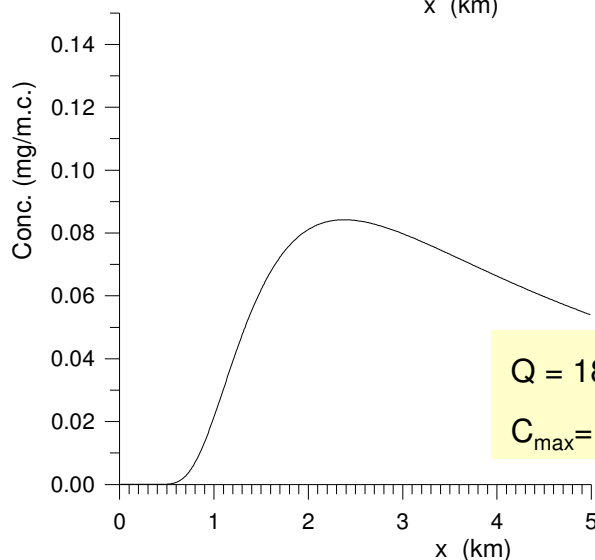
Modello di Pasquill
Variazione della
concentrazione al suolo
con la **Classe di Stabilità**



$Q = 18 \text{ g/s}$; $u = 5 \text{ m/s}$; $H = 60 \text{ m}$; cl. Stab. = **D**

$C_{\max} = 1.03 \cdot 10^{-4} \text{ g/m}^3$; $x_{\max} = 1.4 \text{ km}$

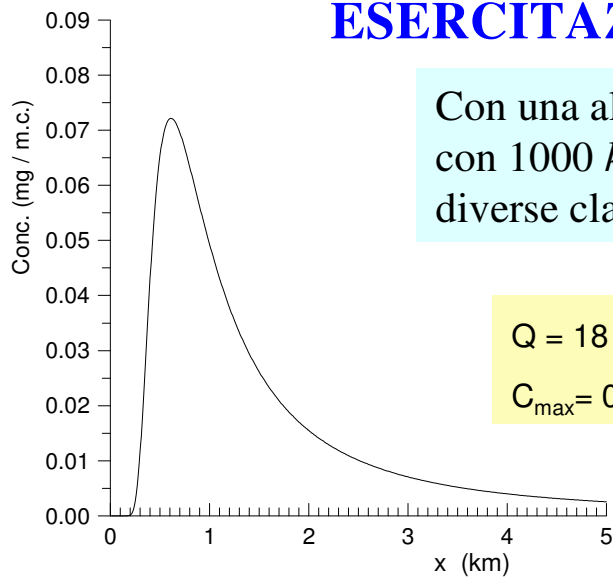
Nota: si è isolato l'effetto della classe di stabilità. In migliore approssimazione, però, bisogna tenere conto anche della variazione di altezza effettiva dovuta alla classe di stabilità stessa. Ciò attenua o inverte le differenze di C_{\max} .



$Q = 18 \text{ g/s}$; $u = 5 \text{ m/s}$; $H = 60 \text{ m}$; cl. Stab. = **E**

$C_{\max} = 0.84 \cdot 10^{-4} \text{ g/m}^3$; $x_{\max} = 2.4 \text{ km}$

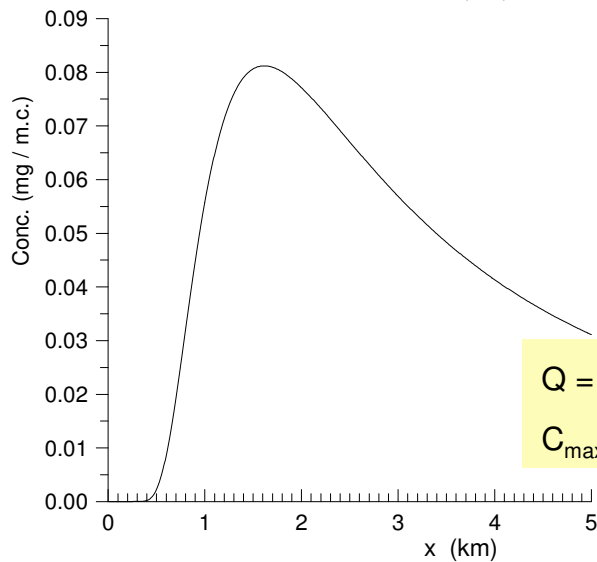
ESERCITAZIONI AL COMPUTER



Con una altezza fisica = 50 m e Δh calcolato con 1000 kJ/s, $V^{us}=5$ m/s, $d = 1$ m, per le diverse classi di stabilità:

$Q = 18$ g/s; $u = 5$ m/s; **$H = 86$ m**; cl. Stab. = **B**

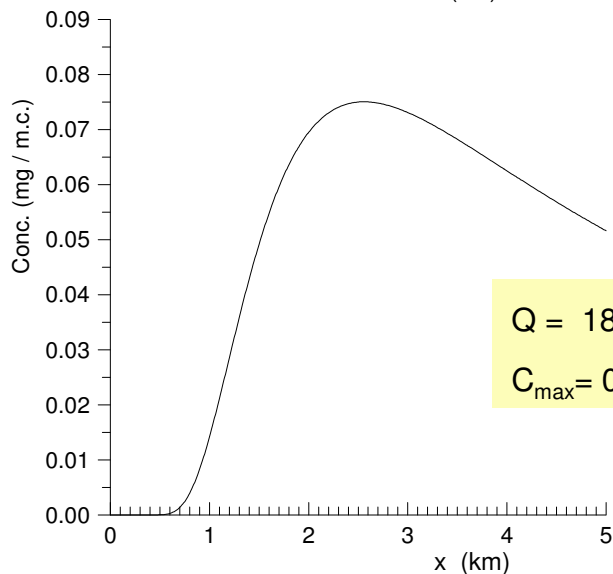
$C_{max} = 0.72 \times 10^{-4}$ g/m³; $x_{max} = 0.61$ km



A parità di altezza fisica,
**l'altezza effettiva
diminuisce con la stabilità**

$Q = 18$ g/s; $u = 5$ m/s; **$H = 67$ m**; cl. Stab. = **D**

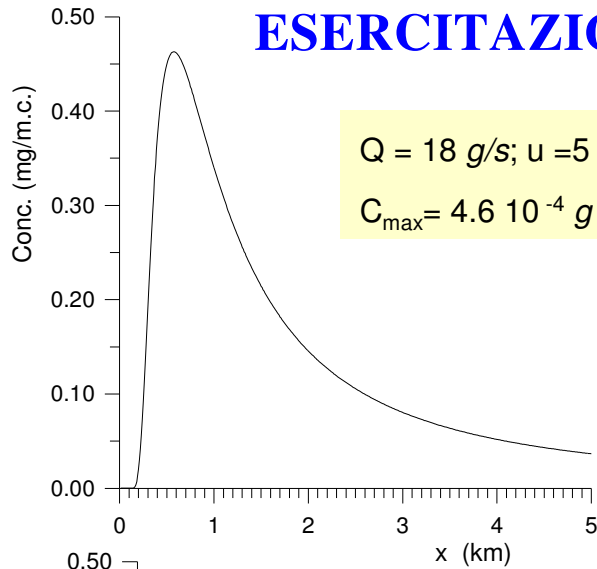
$C_{max} = 0.81 \times 10^{-4}$ g/m³; $x_{max} = 1.61$ km



$Q = 18$ g/s; $u = 5$ m/s; **$H = 63.1$ m**; cl. Stab. = **E**

$C_{max} = 0.75 \times 10^{-4}$ g/m³; $x_{max} = 2.56$ km

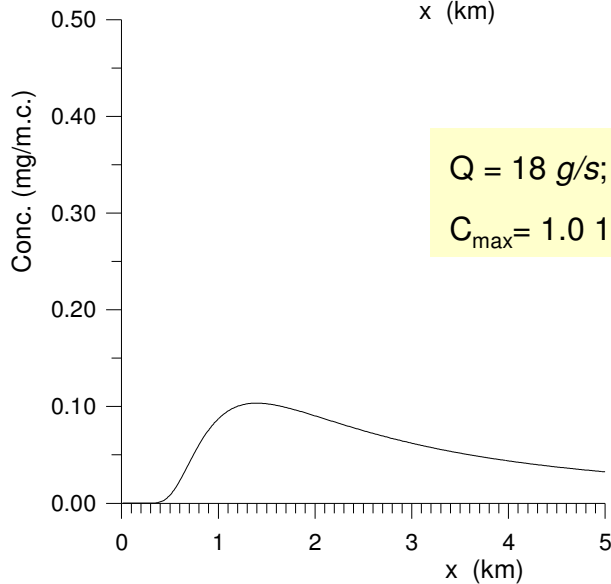
ESERCITAZIONI AL COMPUTER



$Q = 18 \text{ g/s}$; $u = 5 \text{ m/s}$; $H = 30 \text{ m}$; cl. Stab. = D

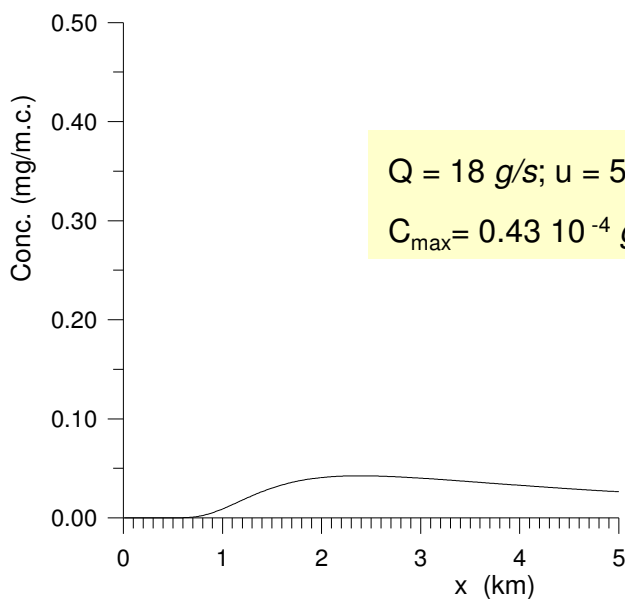
$C_{\max} = 4.6 \cdot 10^{-4} \text{ g/m}^3$; $x_{\max} = 0.6 \text{ km}$

Modello di Pasquill
Variazione della
concentrazione al
suolo con l'**altezza**
della ciminiera.



$Q = 18 \text{ g/s}$; $u = 5 \text{ m/s}$; $H = 60 \text{ m}$; cl. Stab. = D

$C_{\max} = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ g/m}^3$; $x_{\max} = 1.4 \text{ km}$



$Q = 18 \text{ g/s}$; $u = 5 \text{ m/s}$; $H = 90 \text{ m}$; cl. Stab. = D

$C_{\max} = 0.43 \cdot 10^{-4} \text{ g/m}^3$; $x_{\max} = 2.4 \text{ km}$

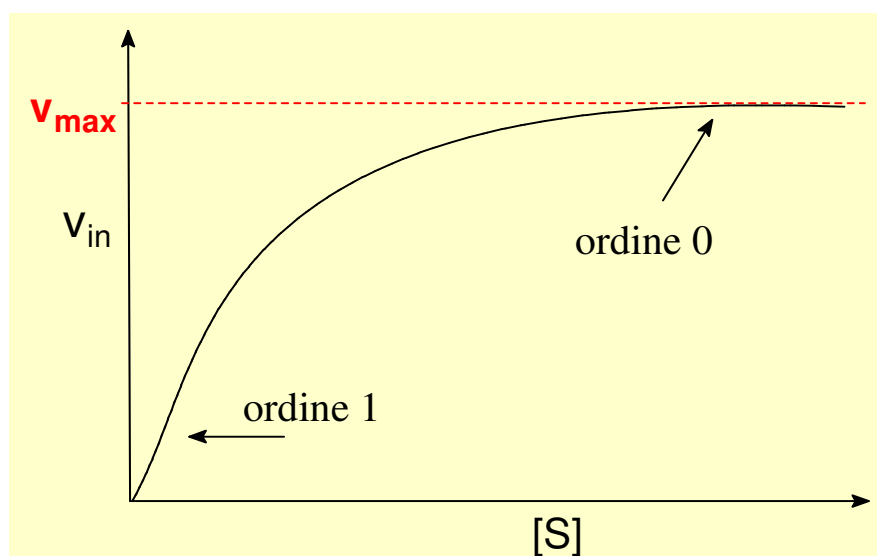
CATALISI ENZIMATICA



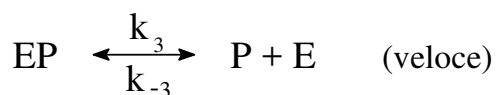
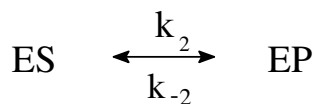
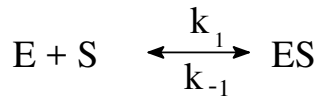
Leonor Michaelis e Maud Menten

Nel 1913 formularono il meccanismo per la **catalisi enzimatica** (Università di Berlino), due decenni più tardi rifinito da Briggs e Aldane.

DATI SPERIMENTALI - In ordinata le velocità iniziali



Meccanismo



Il meccanismo di Michaelis-Menten prevede che la velocità di formazione del prodotto coincida con quella del complesso EP (3° stadio veloce) $\Rightarrow v = k_2 [ES]$

Inoltre, si assume la condizione di stato **stazionario** per l'intermedio **ES** $\Rightarrow d[ES] / dt = 0$

$$k_1 [E] [S] - k_{-1} [ES] - k_2 [ES] + k_{-2} [EP] = 0 ;$$

$$[E] = [E_0] - [ES] - [EP]$$

All'inizio della reazione, $[EP]$ e $[P] \approx 0 \Rightarrow$ si possono trascurare le reaz. inverse del 2° e 3° stadio \Rightarrow il risultato finale vale per le **velocità iniziali**.

$$[ES] = \frac{k_1 [E_0] [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]} \Rightarrow v_{in} = \frac{k_2 [E_0] [S]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]} = \frac{v_{max} [S]}{K_M + [S]}$$

Casi limite:

$$[S] \ll K_M \Rightarrow v_{in} = K_{oss} [S]$$

$$[S] \gg K_M \Rightarrow v_{in} = v_{max}$$

ovvero, ordine 1 e 0, rispettivamente.

v_{max} (fissata $[E_0]$) e **K_M** (costante di Michaelis) sono i parametri caratterizzanti. Possono essere determinati con il metodo del "doppio reciproco":

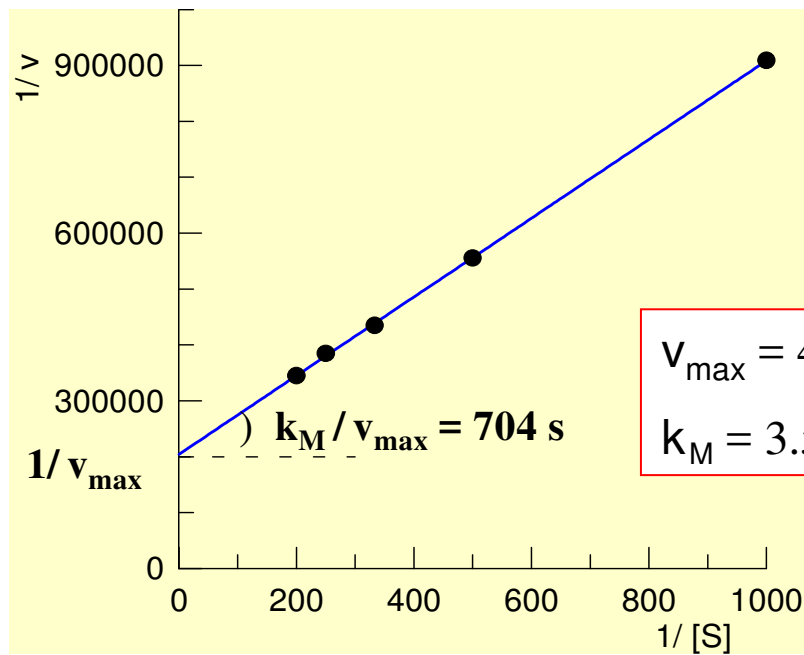
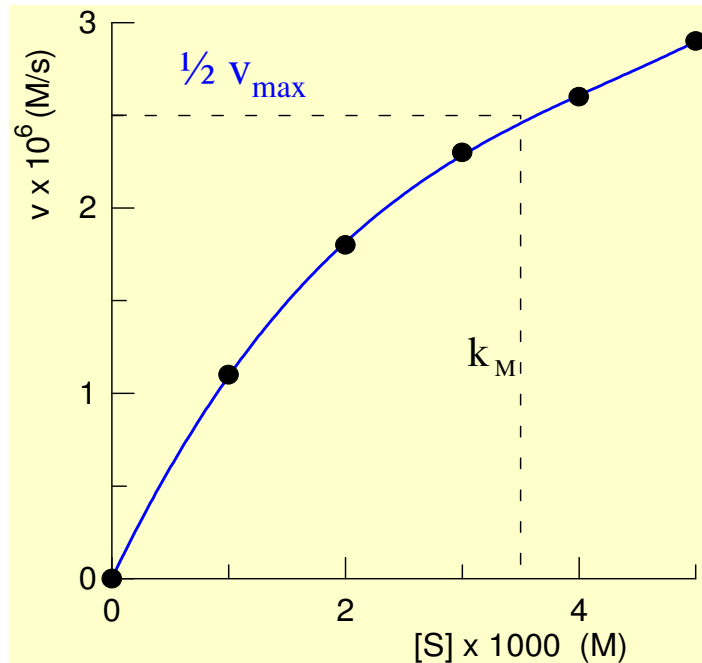
$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{max}} + \frac{K_M}{v_{max}} \cdot \frac{1}{[S]}$$

Fissata $[E_0]$, v_{\max} e k_M (costante di Michaelis) sono i parametri caratterizzanti. Non sempre i dati sperimentali consentono di identificare direttamente v_{\max} . Si può usare il metodo del "doppio reciproco":

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{k_M}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]}$$

ESERCIZIO – Determinare v_{\max} e k_M dai dati sperimentali:

| $[S]$ mM | V_{in} $\mu M s^{-1}$ |
|---------------|----------------------------|
| 1.0 | 1.1 |
| 2.0 | 1.8 |
| 3.0 | 2.3 |
| 4.0 | 2.6 |
| 5.0 | 2.9 |



Solubilità O₂ in H₂O

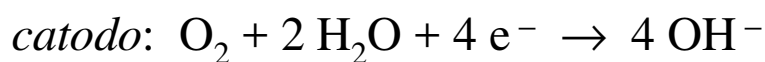
| T (°C) | Conc. saturaz. (mg/L) |
|--------|-----------------------|
| 2 | 13.8 |
| 4 | 13.1 |
| 6 | 12.5 |
| 8 | 11.9 |
| 10 | 11.3 |
| 12 | 10.8 |
| 14 | 10.4 |
| 16 | 10.0 |
| 18 | 9.5 |
| 20 | 9.2 |
| 22 | 8.8 |
| 24 | 8.5 |
| 26 | 8.2 |
| 28 | 8.0 |
| 30 | 7.6 |

Da: P.A. Vesilind et al., *Environmental Engineering*, Cap. 4.

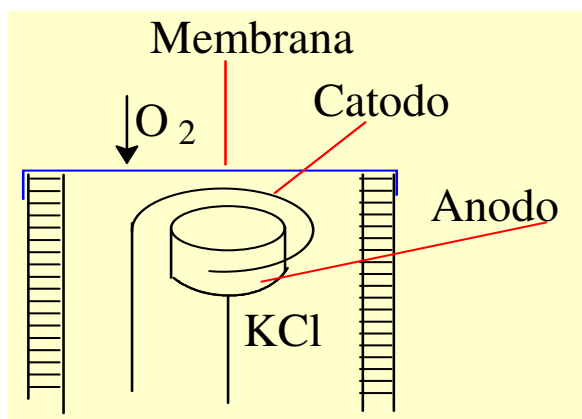
Definizione di B.O.D. Il BOD (domanda biochimica di ossigeno) rappresenta la massa di ossigeno, espressa in *mg*, che viene utilizzata in *n* giorni dai microorganismi per decomporre ossidativamente a 20 °C le sostanze organiche presenti in 1 L d'acqua: $BOD_n = \text{BOD in } n \text{ giorni}$. Spesso viene riportato il BOD₅.

La conc. di saturazione di O₂ in acqua diminuisce con la T. Può essere misurata con una sonda polarografica dotata di un anodo di Ag circondato da un catodo di Au, immersi in una soluzione di KCl. La parete inferiore è costituita da una membrana di teflon, permeabile all'ossigeno.

Si hanno le reazioni elettrochimiche:



con una corrente proporzionale alle molecole di O₂ che entrano in contatto col catodo.



BOD (Biochemical Oxygen Demand)

L'eliminazione del carbonio organico (OR) dalle acque reflue è affidata a microorganismi (MO) aerobi che, in presenza di O_2 , si accrescono a spese di OR, con produzione di CO_2 e di altri composti con alto numero di ossidazione, come sali di SO_4^{--} , NO_3^- , PO_4^{---} , ...



$$d[O_2]/dt \cdot 1/\nu_1 = d[OR]/dt \cdot 1/\nu_2 = d[MO]/dt \cdot 1/\nu_3$$

(con: $\nu_1, \nu_2 < 0$; $\nu_3, \nu_4 > 0$)

La massa (conc.) dei microorganismi si accresce nel tempo a spese di OR secondo la legge cinetica della catalisi enzimatica (meccanismo di Michaelis-Menten) :

$$d\rho_{MO}/dt = \mu \cdot \rho_{MO} \cdot \rho_{OR} / (K_M + \rho_{OR})$$

con $\rho_i = C_i M_i$; $\mu \equiv t^{-1}$ (velocità specifica per unità di concentrazione di MO)

\Rightarrow Dalla stechiometria, con $y = |\nu_{3,M}/\nu_{2,M}| > 0$ (che tiene conto dei diversi sia coef. stechiom. che pesi molecolari):

$$-d\rho_{OR}/dt = 1/y \cdot d\rho_{MO}/dt = (\mu \cdot \rho_{MO}/y) \cdot \rho_{OR} / (K_M + \rho_{OR})$$

con $K_M \gg \rho_{OR}$:

$$-d\rho_{OR}/dt = \mu \cdot \rho_{MO} / (y K_M) \cdot \rho_{OR} = K_{OR} \cdot \rho_{OR}$$

\Rightarrow ovvero, **cinetica di ordine 1** :

$$\rho_{OR} = \rho_{OR}(0) \cdot e^{-K_{OR} \cdot t}$$

NOTA. $\mu \cdot \rho_{MO} / (y K_M)$, ovvero K_{OR} , ha dimensioni di t^{-1} , come deve essere per una cinetica di ordine 1.

$$-d\rho_{O_2}/dt = -d\rho_{OR}/dt \cdot (v_{1,M}/v_{2,M})$$

Immaginando che a tempo = 0 sia presente tutto l'ossigeno necessario ($\rho_{O_2}(0)$) per reagire stechiometricamente con OR:

$$-d\rho_{O_2}/dt = (v_{1,M}/v_{2,M}) K_{OR} \cdot \rho_{OR} = K_{OR} \cdot \rho_{O_2}$$

$$\Rightarrow \rho_{O_2}(t) = \rho_{O_2}(0) e^{-K_{OR} t}$$

$$\text{BOD}_t \text{ (mg/L)} = \rho_{O_2}(0) - \rho_{O_2}(t)$$

ovvero, $[O_2]$ consumata al tempo t

$$\text{BOD}_t = \rho_{O_2}(0) - \rho_{O_2} = \rho_{O_2}(0) - \rho_{O_2}(0) e^{-K_{OR} t} =$$

$$\rho_{O_2}(0) \cdot (1 - e^{-K_{OR} t})$$

$$\text{oppure } \text{BOD}_t = L_0 (1 - e^{-K_{OR} t}) ; \quad \rho_{O_2} = L_0 e^{-K_{OR} t}$$

dove $L_0 = \rho_{O_2}(0) = \text{BOD}_\infty = (v_{1,M}/v_{2,M}) \cdot \rho_{OR}(0)$ = ossigeno (mg/L) necessario per ossidare tutto il carbonio organico iniziale.

→ ρ_{O_2} ($= L_t$) in funzione del tempo si trova dalla differenza $(\rho_{O_2}(0) - \text{BOD}_t) = L_t$, che richiede però la preventiva determinazione di $\rho_{O_2}(0)$, ovvero BOD_∞

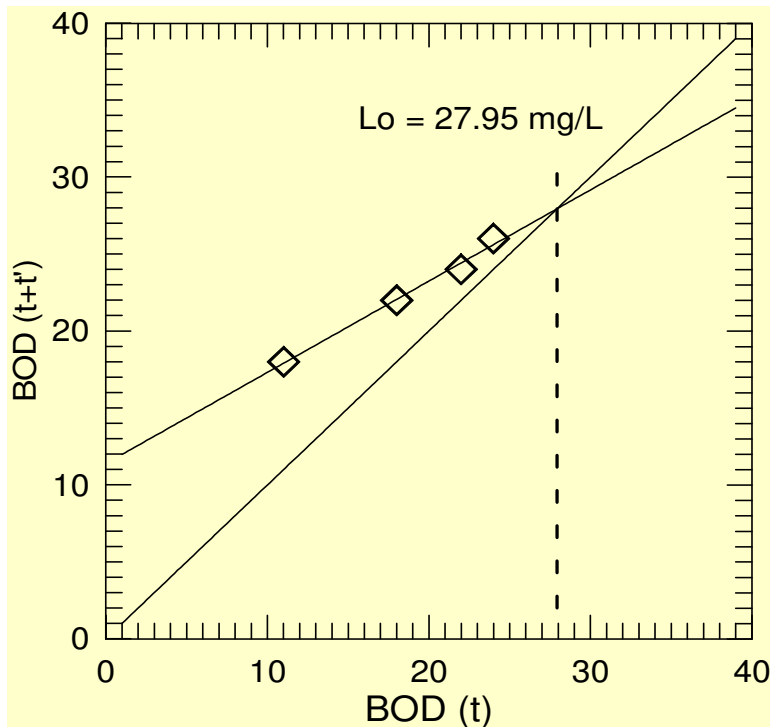
→ la pendenza del diagramma lineare $\ln \rho_{O_2} / t$ (cinetica di ordine 1) fornisce la K_{OR} .

In questo modo si determinano entrambi i parametri (BOD_∞ e K_{OR}) che caratterizzano il processo. Uno dei metodi più convenienti per ottenerli da una tabella di dati di BOD è il metodo di Fujimoto.

Metodo di Fujimoto

Determinare BOD_{∞} e K_{OR} dai seguenti dati di BOD:

| | | | | | |
|--------------|----|----|----|----|----|
| t (giorni) | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| BOD (mg/L) | 11 | 18 | 22 | 24 | 26 |



Si diagramma il BOD al tempo t contro quello misurato al tempo $(t + \Delta t)$. La intersezione con la bisettrice fornisce il valore di L_0 (BOD_{∞}).

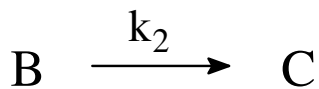
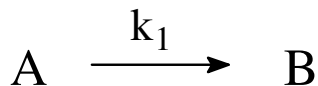
| t (giorni) | $L = 27.95 - BOD$ | $\ln L$ |
|--------------|-------------------|---------|
| 2 | 16.95 | 2.830 |
| 4 | 9.95 | 2.298 |
| 6 | 5.95 | 1.783 |
| 8 | 3.95 | 1.374 |
| 10 | 1.95 | 0.668 |

Diagrammando $\ln L$ contro $t \rightarrow K_{OR} = 0.262 \text{ g}^{-1}$

REAZIONI CONSECUTIVE (di ordine 1)

La soluzione cinetica del meccanismo è utilizzata per valutare il deficit di ossigeno in un corso d'acqua per BOD

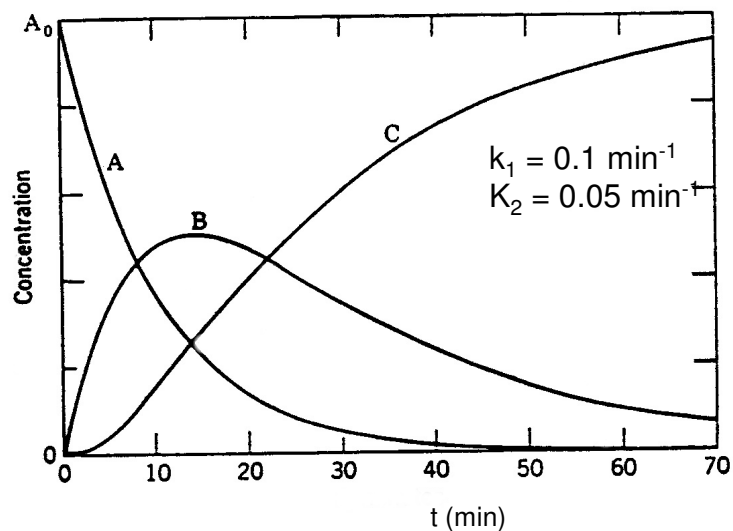
MECCANISMO



con $[B_0] = [C_0] = 0$

$[A] + [B] + [C] = [A_0]$

ad ogni tempo.



$$-d[A]/dt = k_1[A] \quad ** \quad d[B]/dt = k_1[A] - k_2[B] \quad ** \quad d[C]/dt = k_2[B]$$

$$[A] = [A_0] e^{-k_1 t} \quad (\text{A scompare con cinetica di ordine 1})$$

Dall'equaz. differenziale **non** omogenea

$$d[B]/dt + k_2 [B] = k_1 A_0 e^{-k_1 t}$$

si ottiene (dimostrazione omissa) come soluzione per la concentrazione dell'intermedio B, con $[B_0] = [C_0] = 0$

$$[B] = \frac{k_1 [A_0]}{k_2 - k_1} \left[e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right]$$

Ponendo $d[B]/dt = 0$ si ottiene il tempo (t_{\max}) al quale la **conc. di B è massima** :

$$t_{\max} = \frac{\ln(k_2 / k_1)}{k_2 - k_1}$$

Appendice (non richiesta): soluzione per intermedio B

(con il metodo della variazione dei parametri)

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A_o]e^{-k_1 t} - k_2[B] \Rightarrow \frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = Q(t) \quad (Eq.1)$$
$$\text{con } Q(t) = k_1[A_o]e^{-k_1 t}$$

Risoluzione dell'equazione omogenea:

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = 0 \Rightarrow \frac{d[B]}{[B]} = -k_2 dt \Rightarrow \ln[B] = -k_2 t + \text{cost}$$
$$\Rightarrow [B] = A e^{-k_2 t} \quad (\text{con } A = \text{cost})$$

Per la non omogenea Eq.1, la soluzione diventa:

$$[B] = A(t) e^{-k_2 t} \quad (Eq.2) \quad \text{dove } A(t) \text{ è un'opportuna funzione del tempo}$$

$$\Rightarrow \frac{d[B]}{dt} = \frac{dA(t)}{dt} e^{-k_2 t} + A(t) (-k_2 e^{-k_2 t})$$

e sostituendo in Eq.1:

$$\frac{dA(t)}{dt} e^{-k_2 t} - A(t) k_2 e^{-k_2 t} + k_2 A(t) e^{-k_2 t} = Q(t)$$

$$\Rightarrow dA(t) = Q(t) e^{-k_2 t} dt \Rightarrow A(t) = \int_0^t Q(t) e^{-k_2 t} dt + \text{cost}$$

$$\text{Sostituendo in Eq.2: } [B] = e^{-k_2 t} \left[\int_0^t Q(t) e^{k_2 t} dt + \text{cost} \right]$$

$$[B] = e^{-k_2 t} \left[\int_0^t k_1[A_o] e^{-k_1 t} e^{k_2 t} dt + \text{cost} \right]$$

$$[B] = e^{-k_2 t} \left[\int_0^t k_1[A_o] e^{(k_2 - k_1)t} dt + \text{cost} \right] \quad (Eq.3)$$

$$[B] = e^{-k_2 t} \left[\frac{k_1 [A_o]}{k_2 - k_1} \left(e^{(k_2 - k_1) t} - 1 \right) + \text{cost} \right]$$

$$[B] = \frac{k_1 [A_o]}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right) + \text{cost} e^{-k_2 t}$$

NOTA – 1) Con $[B_o] = 0$, $\text{cost} e^{-k_2 t} = 0 \Rightarrow \text{cost} = 0$

2) Forma indeterminata per $k_2 = k_1$, nel qual caso la Eq.3 diventa

$$[B] = e^{-k_2 t} \left[\int_0^t k_1 [A_o] dt + \text{cost} \right] = k_1 [A_o] t e^{-k_2 t}$$

con $[B_o] = 0$, mentre $t_{\max} = 1/k_2 = 1/k_1$

Dalla relazione $[C] = [A_o] - [A] - [B]$, sostituendo per $[A]$ e $[B]$ si ottiene:

$$[C] = [A_o] \left[1 + \frac{1}{k_1 - k_2} \left(k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t} \right) \right]$$

N.B. Nel caso in cui si possa applicare l'approssimazione $[B] = \text{costante}$ (stato stazionario per l'intermedio B), la soluzione si semplifica molto:

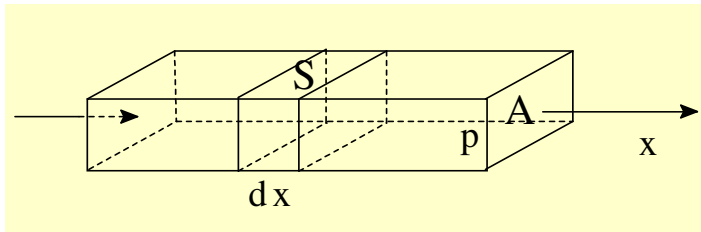
$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A] - k_2 [B] = 0 \Rightarrow [B] = \frac{k_1}{k_2} [A_o] e^{-k_1 t}$$

Dal confronto con la soluzione accurata si deduce che la approssimazione si può applicare solo se $k_2 \gg k_1$ e $k_2 t \gg 1$, ovvero, una situazione simile a quella in cui A si trasformi direttamente in C.

Deficit di ossigeno in un corso d'acqua causato da B.O.D.

Trasferimento di O_2 dall'aria all'acqua:

$$d\rho_{os}/dt = k_2 (\rho_{sa} - \rho_{os}) \quad \text{con } k_2 \propto S/V \Rightarrow \propto 1/p$$



Consumo di O_2 (B.O.D.):

$$-d\rho_{os}/dt = k_1 \rho_{os} = k_1 L_0 e^{-k_1 t}$$

Bilancio di massa (ω) sul volumetto fisso $A dx$:

$$A dx \cdot \partial \rho / \partial t = \Psi [\rho - (\rho + \partial \rho / \partial x \cdot dx)] + (d\rho^{reaz}/dt) A dx$$

ricordando che $\Psi = v A$ e dividendo per $A dx$:

$$\partial \rho / \partial t + v (\partial \rho / \partial x) = (d\rho^{reaz}/dt) \Rightarrow \mathbf{d\rho/dt = (d\rho^{reaz}/dt)}$$

NOTA – E' l'equazione già ricavata per la derivata totale (punto di vista Lagrangiano, Diapo 15), con $v = \text{cost.}$

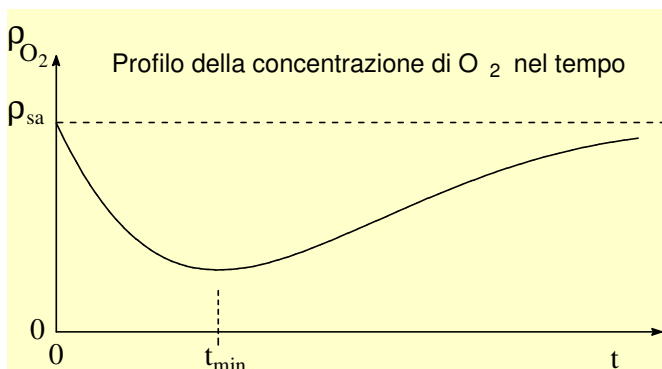
$$\Rightarrow -\rho (\partial v / \partial x) = 0$$

$$d\rho_{os}/dt = k_2 (\rho_{sa} - \rho_{os}) - k_1 L_0 e^{-k_1 t}$$

$$\Rightarrow d(\rho_{sa} - \rho_{os})/dt = k_1 L_0 e^{-k_1 t} - k_2 (\rho_{sa} - \rho_{os})$$

$(\rho_{sa} - \rho_{os})$ corrisponde all'intermedio B nelle reaz. consec.

$$\Rightarrow \mathbf{(\rho_{sa} - \rho_{os}) = [k_1 L_0 / (k_2 - k_1)] (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})}$$



N.B. Il tempo corrispondente alla concentr. minima di O_2 , $\mathbf{t_{min} = \ln(k_2/k_1)/(k_2 - k_1)}$, dipende solo da k_1 e k_2 , mentre il valore della concentr. minima dipende anche da L_0 (BOD_∞).

Deficit di O₂ in un corso d'acqua per presenza di BOD

(Profilo conc./tempo ottenuto dal programma "ossigeno.bas",
in ambiente GWBASIC)

$$\rho_{\text{saturazione}} = 10 \text{ mg/L } (T = 16 \text{ }^{\circ}\text{C})$$

A) $L_o = 20 \text{ mg/L}$; $k_1 = 0.2 \text{ giorni}^{-1}$; $k_2 = 0.4 \text{ giorni}^{-1}$

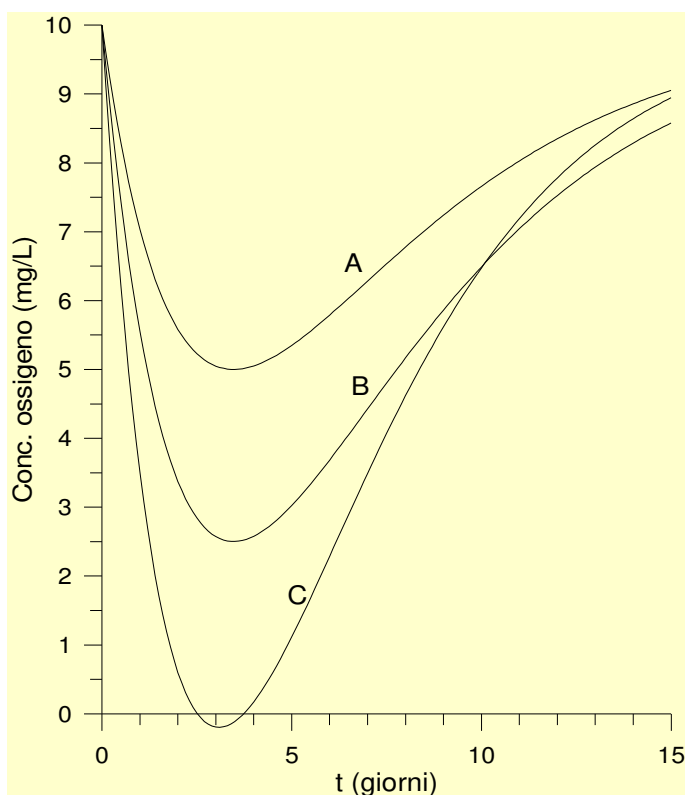
$$\rho_{\text{min.}} = 5.00 \text{ mg/L} \quad \text{a} \quad t = 3.47 \text{ giorni}$$

B) $L_o = 30 \text{ mg/L}$; $k_1 = 0.2 \text{ giorni}^{-1}$; $k_2 = 0.4 \text{ giorni}^{-1}$

$$\rho_{\text{min.}} = 2.50 \text{ mg/L} \quad \text{a} \quad t = 3.47 \text{ giorni}$$

C) $L_o = 30 \text{ mg/L}$; $k_1 = 0.3 \text{ giorni}^{-1}$; $k_2 = 0.35 \text{ giorni}^{-1}$

$$\rho_{\text{min.}} = -0.197 \text{ mg/L} \quad \text{a} \quad t = 3.08 \text{ giorni}$$



Nota :

Il valore minimo di ρ dipende da L_o , k_1 e k_2 , mentre il tempo corrispondente dipende solo da k_1 e k_2 .

TRATTAMENTO ACQUE REFLUE URBANE

Nel mondo industrializzato il consumo medio di acqua è di circa $600 \text{ L giorno}^{-1} \text{ abitante}^{-1}$, utilizzati per usi domestici (40%), industriali e agricoli (42%) e servizi pubblici (18%).

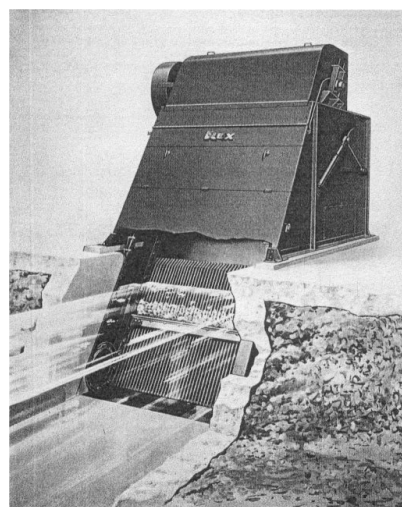
Il liquame urbano è un liquido torbido contenente sostanze organiche in soluzione e sospensione colloidale (carboidrati, proteine, amminoacidi, grassi animali e vegetali, urea, ammoniaca, saponi e detergenti).

Negli **impianti di depurazione** delle acque reflue urbane si susseguono trattamenti fisici (flocculazione, sedimentazione) e chimici (ossidazione catalizzata da *fanghi attivi* (*microorganismi*), abbattimento di azoto e fosforo).

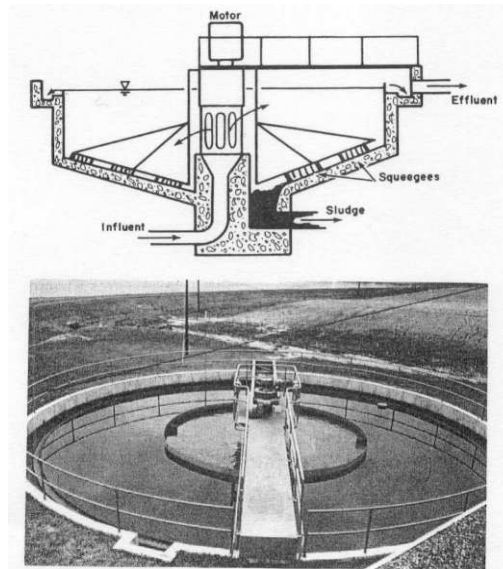
Trascorrono dalle otto alle dodici ore prima che il liquame entrato all'impianto possa uscire come acqua adatta ad essere reimpressa nell'ambiente (a Bologna, attraverso il canale Navile).

TRATTAMENTO PRIMARIO

1 - **Grigliatura** preliminare per rimuovere corpi di grandi dimensioni (sbarre in acciaio distanti circa 2,5 cm), rimozione di sabbia e terriccio (più densi dell'acqua) e di oli, grassi e saponi (meno densi) che galleggiano.



2 - **Sedimentazione primaria** per rimuovere materiale particellare (polveri, sabbia fine); si utilizzano anche reattivi **coagulanti** per rimuovere particelle di dimensioni molto ridotte o in forma colloidale.



TRATTAMENTO SECONDARIO

3 -Trattamento biologico in **reattori a fanghi attivi**; il carbonio organico viene utilizzato da microorganismi quale fonte di nutrimento: aumento della bio-massa e ossidazione del carbonio a CO_2 .

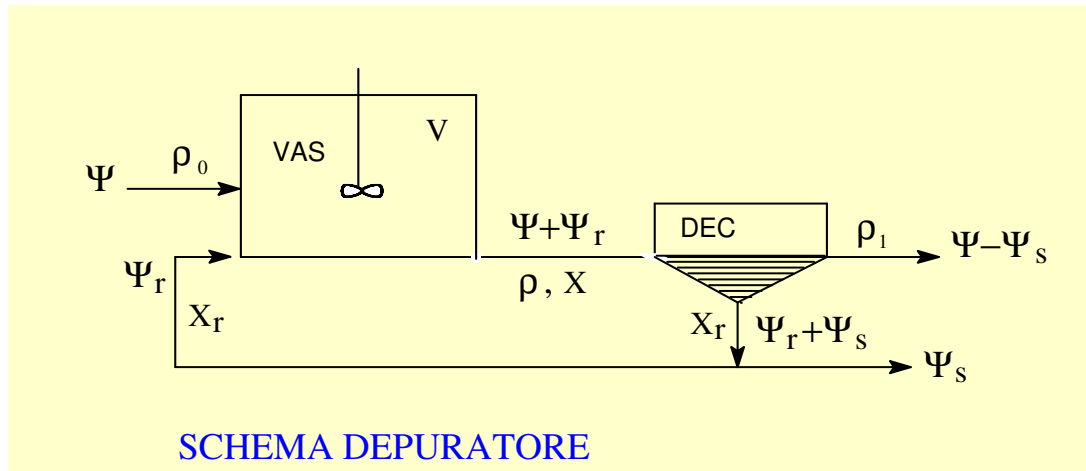
4 - **Decantazione dei fanghi attivi** (in parte riciclati e in parte scartati) e separazione dell'acqua surnatante.

TRATTAMENTO TERZIARIO

5 - **Disinfezione** ed **abbattimento** (mediante processi chimici) **di azoto**, trasformato in ammoniaca e/o nitrati (nitrificazione nel secondo caso), e **fosforo** (fatto precipitare come AlPO_4) prima della immissione nell'ambiente.

6 – **I fanghi scartati** verranno poi smaltiti mediante inceneritore o impiego agricolo.

TRATTAMENTO SECONDARIO ACQUE REFLUE



$\rho, \rho_0, \rho_1 = \rho_{OR}$, ρ_{OR} in entrata, ρ_{OR} in uscita (mg/L)

$X, X_r = \rho_{MO}$, ρ_{MO} nel riciclo (mg/L)

Ψ, Ψ_r, Ψ_s = portata volumetrica di OR, dei fanghi riciclati, dei fanghi scartati ($m^3/giorno$)

$r_{OR} = d\rho/dt = (\mu/y) \cdot \rho_{MO} \cdot \rho / (K_M + \rho)$ con $r_{MO} = y \cdot r_{OR}$

$r \equiv mg L^{-1} giorni^{-1} (> 0)$ K_M (cost. Michaelis) $\equiv mg L^{-1}$

Bilancio di massa (ω) in condizioni stazionarie

VASCA

$$OR: \quad \Psi \cdot \rho_0 - (\Psi + \Psi_r) \cdot \rho - V \cdot r_{OR} = 0 \quad (1)$$

$$MO: \quad \Psi_r \cdot X_r - (\Psi + \Psi_r) \cdot X + V \cdot r_{MO} = 0 \quad (2)$$

DECANTATORE

$$OR: \quad (\Psi + \Psi_r) \cdot \rho - (\Psi - \Psi_s) \cdot \rho_1 = 0 \quad (3)$$

$$MO: \quad (\Psi + \Psi_r) \cdot X - (\Psi_r + \Psi_s) \cdot X_r = 0 \quad (4)$$

NOTA. r_{OR}, r_{MO} = cost. (stato stazionario); $\rho_{MO} = 0$ in uscita ;

$\rho_{OR} = 0$ nel riciclo ; $\rho_1 > \rho$ solo per la diminuzione di Ψ .

Ci sono **12 parametri**: $\Psi, \Psi_r, \Psi_s, V, \rho_0, \rho, \rho_1, X, X_r, \mu, y, K_M$, di cui μ, y e K_M sono parametri cinetici noti, Ψ e ρ_0 sono fissati, ρ_1 è fissato per legge, X_r (contenuto di MO nei fanghi attivi) e Ψ_r sono controllati: rimangono ρ, X, Ψ_s e V .

Viene riportata sotto la derivazione, difficilmente reperibile altrove, delle relazioni finali tra vari parametri, ma non è richiesto allo studente di saperla riprodurre.

NOTA. $\omega \equiv V r$ (non $M V r$) perché $r \equiv mg L^{-1} t^{-1}$ (non $mol L^{-1} t^{-1}$)

$$\Psi \cdot \rho_0 - (\Psi + \Psi_r) \cdot \rho - V \cdot r_{OR} = 0 \quad (1)$$

$$\Psi_r \cdot X_r - (\Psi + \Psi_r) \cdot X + V \cdot r_{MO} = 0 \quad (2)$$

$$(\Psi + \Psi_r) \cdot \rho - (\Psi - \Psi_s) \cdot \rho_1 = 0 \quad (3)$$

$$(\Psi + \Psi_r) \cdot X - (\Psi_r + \Psi_s) \cdot X_r = 0 \quad (4)$$

$$(3) \rightarrow \rho = \rho_1 \frac{\Psi - \Psi_s}{\Psi + \Psi_r} \quad (3')$$

$$(4) \rightarrow X = X_r \frac{\Psi_s + \Psi_r}{\Psi + \Psi_r} \quad (4')$$

$$(2) \times \frac{1}{y} (> 0) \rightarrow \Psi_r \frac{X_r}{y} - (\Psi + \Psi_r) \frac{X}{y} + V r_{OR} = 0 \quad (2')$$

$$(1) + (2') \rightarrow \Psi \rho_0 - (\Psi + \Psi_r) \rho + \Psi_r \frac{X_r}{y} - (\Psi + \Psi_r) \frac{X}{y} = 0$$

sostituendo ρ e X da (3') e (4'):

$$\Psi \rho_0 - (\Psi + \Psi_r) \rho_1 \frac{(\Psi - \Psi_s)}{(\Psi + \Psi_r)} + \Psi_r \frac{X_r}{y} - \frac{(\Psi + \Psi_r)}{y} X_r \frac{(\Psi_s + \Psi_r)}{(\Psi + \Psi_r)} = 0$$

$$\Rightarrow \Psi \rho_0 - \rho_1 (\Psi - \Psi_s) + \Psi_r \frac{X_r}{y} - \frac{X_r}{y} (\Psi_s + \Psi_r) = 0$$

$$\Psi \rho_0 - \rho_1 (\Psi - \Psi_s) - \frac{X_r}{y} \Psi_s = 0$$

$$\times 1/\Psi \rightarrow \rho_0 - \rho_1 (1 - \frac{\Psi_s}{\Psi}) - \frac{X_r}{y} \frac{\Psi_s}{\Psi} = 0$$

NOTA. Dividendo la (2) per y per ottenere (2'), $V r_{MO}$ diventa $V r_{OR}$; sommando la (1) a (2'), $V r_{OR}$ scompare perchè si elide.

continua →

$$\times 1/\Psi \rightarrow \rho_0 - \rho_1 \left(1 - \frac{\Psi_s}{\Psi}\right) - \frac{X_r}{y} \frac{\Psi_s}{\Psi} = 0$$

$$\text{raccogliendo } \frac{\Psi_s}{\Psi} \rightarrow \rho_0 - \rho_1 + \frac{\Psi_s}{\Psi} \left(\rho_1 - \frac{X_r}{y}\right) = 0$$

$$\Rightarrow \Psi_s = \Psi \frac{(\rho_0 - \rho_1)}{\frac{X_r}{y} - \rho_1}$$

→ Finalmente, introducendo Ψ_s nelle (3') e (4'), si ottengono le relazioni per ρ e X

→ Il volume V si trova introducendo la (4') nella (2):

$$\Psi_r X_r - (\Psi_s + \Psi_r) X_r + V r_{MO} = 0$$

$$V = X_r \frac{\Psi_s}{r_{MO}} = X_r \Psi_s \frac{\left(\frac{K_M}{\rho} + 1\right)}{\mu X}$$

sostituendo X dalla (4') :

$$\rightarrow V = \Psi_s \frac{(\Psi + \Psi_r)}{(\Psi_s + \Psi_r)} \frac{1}{\mu} \left(\frac{K_M}{\rho} + 1\right)$$

NOTA. Le portate sono espresse in m^3/giorno e le densità (e K_M) in mg/L , ma poiché nelle formule compaiono sempre rapporti non importa convertire m^3 in L .

Depuratore di acque reflue: **ANALISI DI PARAMETRI**
ESERCITAZIONE AL COMPUTER, programma "DEPUR.BAS"

Variazione di Q_w (o Ψ_s , portata volumetrica dei fanghi da smaltire, $m^3/giorno$), X (concentrazione microorganismi, mg/L) e V (volume reattore, m^3) in funzione di S_0 (o ρ_0 , conc. in entrata di sostanza organica) di Q (o Ψ , portata volumetrica in entrata) e S_e (o ρ_1 , conc. in uscita).

$$K_M = 200 \text{ mg/L} ; \mu = 2 \text{ g}^{-1} ; y = 0.5 ; Q_r = 100 \text{ m}^3 \text{ g}^{-1} ; X_r = 50000 \text{ mg/L}$$

| $S_0 (\rho_0)$ | $Q_w (\Psi_s)$ | X | V |
|----------------|----------------|------|------|
| 300 | 11.2 | 1356 | 2329 |
| 500 | 19.2 | 1453 | 3731 |
| 700 | 27.2 | 1551 | 4963 |
| 900 | 35.2 | 1648 | 6053 |

$$Q(\Psi) = 4000 \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$$

$$S_e (\rho_1) = 20 \text{ mg/L}$$

| $Q (\Psi)$ | $Q_w (\Psi_s)$ | X | V |
|------------|----------------|------|------|
| 4000 | 11.2 | 1356 | 2329 |
| 5000 | 14.0 | 1117 | 3516 |
| 6000 | 16.8 | 957 | 4912 |
| 7000 | 19.6 | 842 | 6500 |

$$S_0 (\rho_0) = 300 \text{ mg/L}$$

$$S_e (\rho_1) = 20 \text{ mg/L}$$

| $S_e (\rho_1)$ | $Q_w (\Psi_s)$ | X | V |
|----------------|----------------|------|------|
| 30 | 10.8 | 1351 | 1569 |
| 35 | 10.6 | 1348 | 1350 |
| 40 | 10.4 | 1346 | 1185 |
| 45 | 10.2 | 1343 | 1056 |

$$Q(\Psi) = 4000 \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$$

$$S_0 (\rho_0) = 300 \text{ mg/L}$$

DATI OTTENUTI DAL PROGRAMMA "DEPUR.BAS" (in ambiente GWBASIC)

DEPURATORE ACQUE REFLUE - Sono stati fissati i seguenti parametri:

1- K_M (mg/L) = 200 2-Mi (g^{-1}) = 2 3-Y = 0.5
 4- S_0 (mg/L) = 300 5-Se (mg/L) = 20 6-Xr (mg/L) = 50000 7-Q (m^3/g) = 4000

| Qr | Qw | S | X | V | Cre | Cag | Cde | Cri | Cw | Costo Tot. |
|------|------|------|-------|-------|--------|-----|-------|--------|----|------------|
| 0 | 11.2 | 19.9 | 140 | 22101 | 222180 | 20 | 5000 | 0 | 14 | 227214 |
| 10 | 11.2 | 19.9 | 264 | 11705 | 97242 | 20 | 5013 | 500 | 14 | 102789 |
| 50 | 11.2 | 19.7 | 756 | 4133 | 25126 | 20 | 5063 | 2500 | 14 | 32723 |
| 100 | 11.2 | 19.5 | 1356 | 2324 | 11887 | 21 | 5125 | 5000 | 14 | 22047 |
| 500 | 11.2 | 17.7 | 5680 | 606 | 2071 | 23 | 5625 | 25000 | 14 | 32733 |
| 1000 | 11.2 | 16.0 | 10112 | 374 | 1106 | 25 | 6250 | 50000 | 14 | 57395 |
| 5000 | 11.2 | 8.9 | 27840 | 236 | 608 | 45 | 11250 | 250000 | 14 | 261917 |

1- K_M (mg/L) = 200 2-Mi (g^{-1}) = 2 3-Y = 0.5
 4- S_0 (mg/L) = **500** 5-Se (mg/L) = 20 6-Xr (mg/L) = 50000 7-Q (m^3/g) = 4000

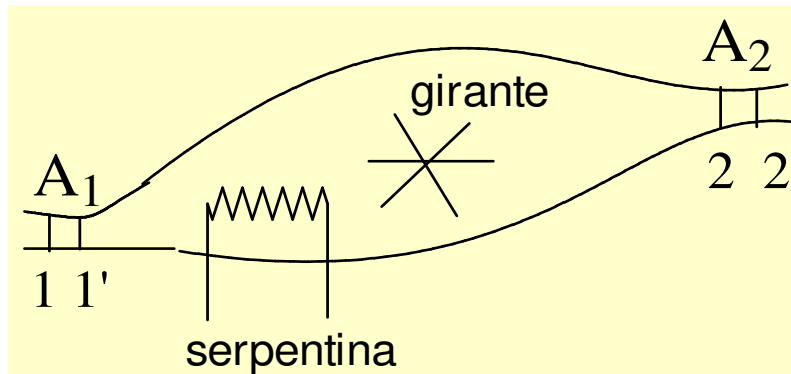
| Qr | Qw | S | X | V | Cre | Cag | Cde | Cri | Cw | Costo Tot. |
|------|------|------|-------|-------|--------|-----|-------|--------|----|------------|
| 0 | 19.2 | 19.9 | 240 | 22101 | 222180 | 20 | 5000 | 0 | 24 | 227224 |
| 10 | 19.2 | 19.9 | 364 | 14568 | 129238 | 20 | 5013 | 500 | 24 | 134795 |
| 50 | 19.2 | 19.7 | 854 | 6266 | 43158 | 20 | 5063 | 2500 | 24 | 50765 |
| 100 | 19.2 | 19.4 | 1454 | 3734 | 22019 | 21 | 5125 | 5000 | 24 | 32189 |
| 500 | 19.2 | 17.7 | 5769 | 1023 | 4091 | 23 | 5625 | 25000 | 24 | 34763 |
| 1000 | 19.2 | 15.9 | 10192 | 639 | 2219 | 25 | 6250 | 50000 | 24 | 58518 |
| 5000 | 19.2 | 8.8 | 27884 | 408 | 1238 | 45 | 11250 | 250000 | 24 | 262557 |

1- K_M (mg/L) = 200 2-Mi (g^{-1}) = 2 3-Y = 0.5
 4- S_0 (mg/L) = 300 5-Se (mg/L) = 20 6-Xr (mg/L) = 50000 7-**Q** (m^3/g) = **3000**

| Qr | Qw | S | X | V | Cre | Cag | Cde | Cri | Cw | Costo Tot. |
|------|-----|------|-------|-------|--------|-----|-------|--------|----|------------|
| 0 | 8.4 | 19.9 | 140 | 16575 | 152848 | 15 | 3750 | 0 | 11 | 156624 |
| 10 | 8.4 | 19.9 | 306 | 7592 | 55390 | 15 | 3763 | 500 | 11 | 59679 |
| 50 | 8.4 | 19.6 | 957 | 2458 | 12786 | 15 | 3813 | 2500 | 11 | 19125 |
| 100 | 8.4 | 19.3 | 1748 | 1365 | 5952 | 16 | 3875 | 5000 | 11 | 14854 |
| 500 | 8.4 | 17.1 | 7263 | 367 | 1079 | 18 | 4375 | 25000 | 11 | 30483 |
| 1000 | 8.4 | 15.0 | 12605 | 239 | 618 | 20 | 5000 | 50000 | 11 | 55649 |
| 5000 | 8.4 | 7.5 | 31303 | 186 | 446 | 40 | 10000 | 250000 | 11 | 260497 |

BILANCIO ENERGETICO INTEGRALE

equazione di **Bernoulli**



La girante e la serpentina nel volume di controllo consentono trasferimento di energia meccanica e termica. Nelle sezioni 1 e 2 la v è perpendicolare alla superficie A .

$$Ac = E_n - U_s (+ Cr = 0)$$

$$dE_{TOT} = E_{TOT}(t+dt) - E_{TOT}(t)$$

Come per la massa totale in una reazione chimica, il termine Cr è nullo, ma occorre tenere conto delle varie forme di energia. Il volume è compreso tra 1-2 al tempo t , e tra 1'-2' al tempo $t + dt$.

L'energia totale per unità di massa è: $E = U + \frac{1}{2} v^2 + \phi$ (dove: U = ener. interna; v = vel. del baricentro; ϕ = ener. gravitaz. = $g \cdot z$), mentre $(E_n - U_s)$ è data dall'energia meccanica e termica scambiate tra V e il contorno :

$dE_{TOT} = Q dt - L dt$ (1^a legge termodinamica), dove Q e L sono il calore e il lavoro scambiati per unità di tempo.

Per L , oltre quello della girante (L_u), occorre considerare il lavoro che il contorno compie a monte e a valle sul sistema:

$$dL = F \cdot dl = P \cdot dV = P A \langle v \rangle dt$$

Moltiplicando per $\rho V = 1$ (poiché V è per unità di massa) e ricordando che $\omega = \rho \Psi = \rho \langle v \rangle A$

$$\Rightarrow dL = P V \rho A \langle v \rangle dt = P \cdot V \cdot \omega dt$$

$$\Rightarrow L \text{ (per unità di tempo)} = L_u + \Delta_{2,1}(P \cdot V \cdot \omega)$$

In definitiva, ΔE_{TOT} (per unità di tempo) =

$$= \int_1^2 [\partial (E \cdot \rho) / \partial t] dV + \Delta_{2,1}[(U + \frac{1}{2} v^2 + \phi) \cdot \omega] =$$

$$= Q - L_u - \Delta_{2,1}(P \cdot V \cdot \omega)$$

dove il primo termine tiene conto della possibile variazione di massa nel tempo all'interno del volume di controllo, ed è $= 0$ se non c'è variazione di massa nel volume di controllo, ovvero, $dm/dt = \omega^{En} - \omega^{Us} = 0$

\Rightarrow quindi in condizioni stazionarie ($\omega = \text{cost.}$),

dividendo per ω si ottiene **l'equazione di Bernoulli** :

$$\Delta_{2,1}(U + \frac{1}{2} v^2 + \phi) + \Delta_{2,1}(P V) = q - l_u$$

dove $q = Q/\omega$ e $l_u = L_u/\omega$ sono l'energia termica e meccanica per unità di massa.

/continua/

/continua/ **Bilancio energetico** (condizioni stazionarie)

Altre forme della equazione di Bernoulli: con le varie grandezze riferite ad unità di massa e ricordando che $H = U + PV$, la $\Delta_{2,1}(U + \frac{1}{2} v^2 + \varphi) + \Delta_{2,1}(P V) = q - l_u$ diventa: $\rightarrow \Delta_{2,1}(H + \frac{1}{2} v^2 + \varphi) = q - l_u$ o anche, essendo $dU = dq - P dV$ in assenza di energia dissipata per scorrimento viscoso del fluido (solo L di espansione) $\rightarrow \Delta_{2,1}(\frac{1}{2} v^2 + \varphi) + \int_1^2 V dP = -l_u$

Un caso frequente, utile da considerare, è quello di un **fluido che scorre in una condotta con $l_u = 0$** :

$$\rightarrow \Delta_{2,1}(\frac{1}{2} v^2 + \varphi) + \int_1^2 V dP = 0$$

- FLUIDI INCOMPRESSIBILI

($V = 1/\rho = \text{cost.}$) e con $\Delta v = 0$ si ottiene l'equaz. della **statica** per fluidi incompressibili ($\rho = \text{cost}$):

$$\rightarrow \Delta_{2,1}(\varphi + P/\rho) = 0 \quad (\rho = \text{cost})$$

in termini differenziali : $g dz + dP/\rho = 0$

APPLICAZIONI

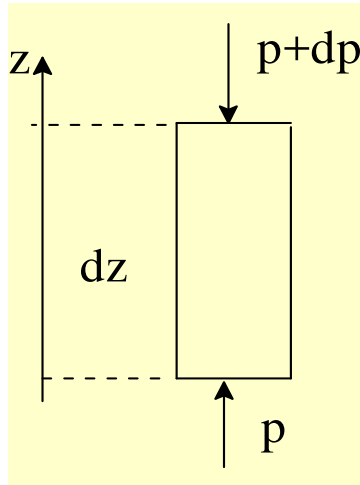
Si può verificare facilmente che per una massa di **acqua** in quiete la differenza di pressione di **1 atm** (101325 Pa) corrisponde ad una profondità di **10,33 m**.

$$\Delta_{2,1}(\frac{1}{2} v^2 + g z + P/\rho) = 0 \quad \text{con } \Delta v = 0$$

$$\Delta P = -\rho g \Delta z \quad \text{ovvero} \quad \Delta z = -\Delta P/(\rho g)$$

$$\Delta z_{(m)} = -101325 \text{ Pa} / (10^3 \text{ kg/m}^3 \cdot 9,807 \text{ m/s}^2) = -10,33 \text{ m}$$

Spinta di Archimede



Le forze laterali si bilanciano, le rimanenti portano alla risultante:
 $F = P dA - (P + dP) dA = - dP \cdot dA$
 sostituyendo la $dP/dz = - g \cdot \rho$
 si ha : $F = \rho_o \cdot g \cdot dA \cdot dz = m_o \cdot g$
 dove ρ_o e m_o sono la densità e la massa del fluido spostato dal corpo.

Formula di Torricelli

Velocità di caduta di un liquido da un dislivello.

$$\Delta_{2,1} (v^2/2 + g \cdot z + P/\rho) = 0$$

In questo caso, $\Delta v \neq 0$ (v_1 , la velocità verticale al livello superiore, è nulla), mentre $\Delta P = 0$

$$\rightarrow \Delta_{2,1} (v^2/2 + g \cdot z) = 0$$

$$\text{con } \Delta v = v_2 \rightarrow v_2^2/2 + g (z_2 - z_1) = 0$$

$$\text{E con } z_2 = 0 \rightarrow v_2 = (2 g z)^{1/2}$$

$$\text{Per un dislivello di } 100 \text{ m : } v_2 = (2 \times 9,8 \times 100)^{1/2} = 44,3 \text{ m/s} = 159 \text{ km/h}$$

Potrebbe essere il caso di acqua che irrompe dal bordo di una diga con conseguenze devastanti.

PER FLUIDI GASSOSI $\Rightarrow \rho$ variabile

$$\Delta_{2,1} \left(\frac{1}{2} v^2 + g z \right) + \int_1^2 V dP = -l_u$$

con l_u e $\Delta v = 0$

$$\rightarrow dP/dz = -\rho \cdot g$$

È la stessa equazione di Diapo 56 per fluidi incompressibili, ma qui la densità ρ può variare con z :

$$\rho = M \cdot n / V = M \cdot P / R T$$

con M = massa molecolare e ricordando che $P V = n R T$

$$\rightarrow dP/dz = -M P g / R T$$

$$d \ln P = - (M / R T) g dz$$

RAREFAZIONE DELL'ARIA CON L'ALTITUDINE

assumendo $T = \text{cost.}$ e con $M^c = M^{\text{aria}}$

$$d \ln P = - (M^c / R T) g dz$$

$$\Rightarrow \ln (P_2 / P_1) = - (M^c / R T) \cdot g (z_2 - z_1)$$

NOTA: M^c = massa molec. dell'aria, ovvero, media pesata delle masse molecolari di azoto (80%; $Y = 0.8$) e ossigeno (20%; $Y = 0.2$).

$$M^c = \sum_k Y_k \cdot M_k = 28 \times 0.8 + 32 \times 0.2 \approx 29 \text{ g/mol}$$
$$\approx 0.029 \text{ kg/mol}$$

NOTA: $\rho_{\text{aria}} = M^c \cdot P / (R T) = 0.029 \text{ kg/mol} \cdot 101325 \text{ Pa} / (8.314 \text{ J/K} \cdot 273 \text{ K}) = 1.29 \text{ kg/m}^3$ (a $P = 1 \text{ atm}$ e $T = 0^\circ \text{C}$), ovvero, 775 volte inferiore a quella dell'acqua.

APPLICAZIONI :

Diminuzione della P atmosferica con l'altitudine

$$\ln(P_2/P_1) = - (M^c / R T) \cdot g (z_2 - z_1)$$

A 2000 m di altitudine e $T = 273 \text{ K}$:

$$\ln(P_{(atm)} / 1 \text{ atm}) = - 0.029 \text{ kg mol}^{-1} \cdot 9.81 \text{ ms}^{-2} \cdot 2000 \text{ m} / (8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 273 \text{ K}) \Rightarrow \ln P = - 0.25$$

$$\Rightarrow P = 0.778 \text{ atm} \quad (\text{a } 5000 \text{ m si ottiene } P = 0.535 \text{ atm})$$

NOTA: la maggiore approssimazione consiste nell'aver ricavato l'equazione di partenza assumendo T costante con l'altitudine.

Distribuzione dei componenti volatili nell'atmosfera

In un sistema all'equilibrio non ci sono gradienti di potenziale chimico ($\mu_k = \mu_k^\circ + R T \ln p_k + M_k g z$, dove $M_k g z$ tiene conto dell'en. potenz. gravit.) e $p_k = Y_k \cdot P$

$$\rightarrow d\mu = R T d \ln Y_k + R T d \ln P + M_k g dz = 0$$

$$\Rightarrow d \ln Y_k + d \ln P + (M_k g / R T) dz = 0$$

sostituendo la precedente $d \ln P = - (M^c / R T) g dz$

trovata per la diminuzione di P totale con z , si ottiene:

$$d \ln Y_k = (g M^c / R T) dz - (g M_k / R T) dz$$

$$\Rightarrow d \ln Y_k / dz = (M^c - M_k) g / R T$$

NOTA. Anche se questa relazione è stata ottenuta assumendo $T = \text{cost.}$, si vede che **all'aumentare dell'altitudine diminuisce la frazione molare dei componenti più pesanti**, ad es., ossigeno ($M_k = 32$) rispetto ad azoto ($M_k = 28$).

Gradiente di concentrazione nell'atmosfera

- Stima della variazione di concentrazione C_k di un composto gassoso k nell'atmosfera, passando dal livello del mare ad una altezza di 15000 metri, tenendo conto sia della variazione della frazione molare che della diminuzione di P totale.

$$M_k = 150 \text{ g mol}^{-1} = 0.15 \text{ kg mol}^{-1}$$

$$M^c \approx 29 \text{ g mol}^{-1} \approx 0.029 \text{ kg mol}^{-1}$$

$$g = 9.81 \text{ m s}^{-2} = \text{cost.} ; \quad T = 273 \text{ K} = \text{cost.}$$

$$d \ln P / dz = - M^c \cdot g / R T \quad (\text{rarefaz. aria con } z)$$

$$d \ln Y_k / dz = (M^c - M_k) \cdot g / R T \quad (\text{variaz. fraz. mol. con } z)$$

Sommando le 2 equazioni si ottiene la **variazione di**

$$\text{pressione parziale con } z: d \ln (Y_k \cdot P) / dz = - M_k \cdot g / R T$$

$$\rightarrow d \ln p_k / dz = - M_k \cdot g / R T$$

(diminuiscono tutte le pressioni parziali, ma in proporzione a M_k)

$$\text{con } p_k = (n_k / V) \cdot R T = C_k \cdot R T$$

$$\Rightarrow d \ln C_k / dz + d \ln R T / dz = - M_k \cdot g / R T$$

$$\text{con } T = \text{cost.} \rightarrow d \ln R T / dz = 0$$

$$\Rightarrow \ln (C_k / C_{k(z=0)}) = - z \cdot M_k \cdot g / R T$$

$$C_k / C_{k(z=0)} = e^{-z M_k g / R T}$$

$$= e^{-[(15000 \text{ m} \cdot 0.15 \text{ kg/mol}) \cdot 9.81 \text{ m/s}^2] / [(8,314 \text{ J/(K.mol)} \cdot 273 \text{ K})]}$$

$$= e^{-9.715} = 6.0 \times 10^{-5}$$

Sono state utilizzate le approssimazioni di g e T costanti. Il composto k è presente ad alta quota a concentrazione molto più bassa, ma non trascurabile se la sua reattività è alta, come nel caso del problema del buco dell'ozono.

DIMINUZIONE DELLA TEMPERATURA CON L'ALTITUDINE

Dall'equazione $\Delta_{2,1}(H + \frac{1}{2} v^2 + \phi) = q - l_u$ è possibile ricavare un **profilo di T con z** in condizioni adiabatiche ($q = 0$). Assumendo la velocità verticale = 0, poichè $l_u = 0$

→ $\Delta_{2,1}(H + \phi) = 0$ ovvero, in forma differenziale :

$$C_p dT + g \cdot dz = 0 \quad \Rightarrow \quad (dT/dz)_{\text{adiab., secca}} = -g/C_p$$

Nota: per aria umida, il raffreddamento con l'altitudine comporta condensazione di H₂O e conseguente sviluppo di calore, attenuando la diminuzione di T.

Per gas ideale biatomico (aria) a T amb. i gradi di libertà sono 5 (6, ma quello vibraz. non è attivo): $H = 7/2 nRT$,

$$C_p / \text{mole} = 7/2 R ; \quad C_p / \text{kg} = 7/2 R / M^c \quad (M^c \approx 0.029 \text{ kg})$$

$$C_p \approx 7/2 \times 8.314 / 0.029 \approx 1000 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$$

$$\rightarrow (dT/dz)_{\text{adiab., secca}} \approx -0.01 \text{ K/m}$$

l'aria si raffredda di circa **1 grado ogni 100 m di altitudine**.

VENTO CALDO (Föhn) – Quando una massa d'aria supera un rilievo si raffredda, favorendo la condensazione se contiene umidità (nuvole sulla cima, seguite da pioggia o neve, a seconda delle condizioni). Nel processo inverso (discesa verso la vallata) si ha riscaldamento dell'aria secca: è il fenomeno del **Föhn**, frequente sui rilievi alpini.

Assumendo la velocità verticale = 0, l'aumento di T è descritto dalla stessa equazione.

TRASPORTO DELL'ENERGIA TERMICA

Il calore Q può essere scambiato tra sistema e ambiente con diversi meccanismi:

1. **Conduzione** – Il calore fluisce per effetto di un gradiente di temperatura, l'energia è scambiata attraverso urti molecolari (occupazione di livelli più alti traslaz., rotaz., vibraz.).

Vale la **legge di Fourier**, analoga alla 1^a legge di Fick :

Flusso di Q lungo l'asse x = $q_{s,t} = -K_T \cdot (\partial T / \partial x)$

con $q_{s,t}$ = calore per unità di tempo e superficie

e K_T = conduttività termica.

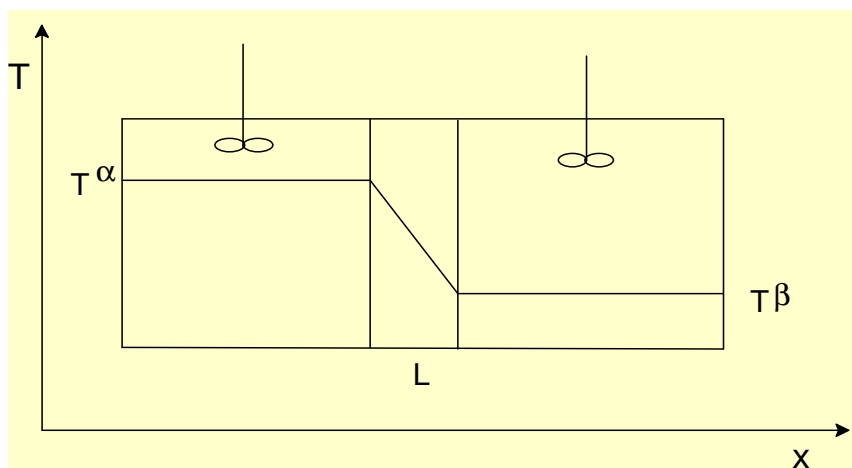
Per il flusso attraverso una lastra di spessore L a contatto con serbatoi termici a $T = T^\alpha$ e T^β , in condizioni stazionarie:

$$q_{s,t} = K_T \cdot \Delta_{\alpha,\beta} T / L$$

2. **Convezione** – Se le T nelle fasi α e β vengono mantenute costanti mediante **agitazione** mentre il calore fluisce lungo x :

$$q_{s,t} = K'_T \cdot \Delta_{\alpha,\beta} T / L$$

come per la conduzione, ma con K'_T più grande.



NOTA: le
unità (S.I.) di
 K_T sono:
 $J s^{-1} m^{-1} K^{-1}$
 $\equiv W m^{-1} K^{-1}$

ESERCIZIO - Flusso di calore attraverso una parete.

Consideriamo una parete spessa 5 cm, le cui temperature alla facce interna ed esterna siano rispettivamente 20 °C and 5°C. Trovare il flusso di calore nel caso di due diversi materiali costituenti la parete: mattoni ($K_T = 0.69 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) oppure legno ($K_T = 0.208 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Assumere: 1) trascurabile la variazione di conduttività termica con la temperatura; 2) unidimensionale (attraverso lo spessore della parete) il trasferimento di calore.

Mattoni :

$$q_{s,t} = K_T \cdot \Delta_{\alpha,\beta} T / L = 0.69 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot (20 - 5) \text{ K} / 0.05 \text{ m} \\ = 207 \text{ W m}^{-2}.$$

Legno :

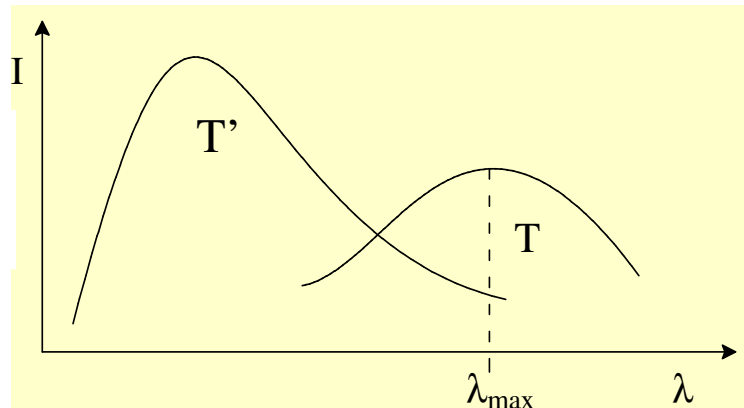
$$q_{s,t} = 0.208 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot (20 - 5) \text{ K} / 0.05 \text{ m} = 62.4 \text{ W m}^{-2}.$$

A causa della maggiore conduttività termica, la perdita di calore attraverso la parete di pietra è più veloce.

TRASPORTO DELL'ENERGIA TERMICA

3. **Irraggiamento termico** – La superficie di un corpo emette energia sotto forma di radiazione elettromagnetica. Lo spettro delle lunghezze d'onda (λ) emesse varia con la T del corpo (nero):

I = flusso di energia
elettromagnetica \equiv
 $J s^{-1} m^{-2} \equiv W m^{-2}$



L'energia totale emessa è proporzionale a T^4 :

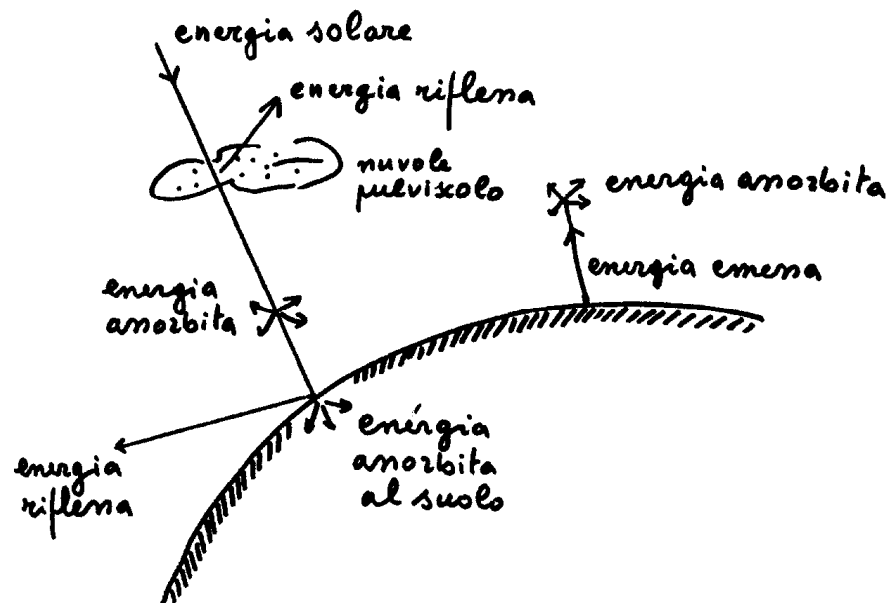
$$I_{tot} = \int_0^{\infty} I d\lambda = C_{SB} T^4 \quad (\text{equaz. di Stefan-Boltzmann})$$

Al diminuire della T la radiazione emessa si sposta verso valori di λ più alti (minore energia):

$$T \cdot \lambda_{max} = \text{cost} \quad (\text{equazione di Wien})$$

La radiazione **solare**, emessa a T molto elevata ($\approx 6000 K$) contiene radiazione **ultravioletta** in abbondanza, mentre la radiazione emessa dalla superficie **terrestre** è prevalentemente **infrarossa**. È per questo motivo che l'effetto serra è determinato da quei gas che assorbono nell'infrarosso (eccitazione dei livelli vibrazionali).

EFFETTO SERRA



È un fenomeno atmosferico-climatico che indica la capacità di un pianeta di trattenere nella propria atmosfera parte dell'energia solare. Fa parte dei complessi meccanismi di regolazione dell'equilibrio termico di un pianeta e agisce attraverso la presenza di alcuni gas, detti appunto **gas serra**.

È bene sottolineare che in assenza di questo effetto la temperatura del globo sarebbe in media 30 gradi più fredda, ovvero oscillerebbe intorno a -18°C , ben al di sotto della temperatura di fusione dell'acqua, con ovvie conseguenze catastrofiche per la vita.

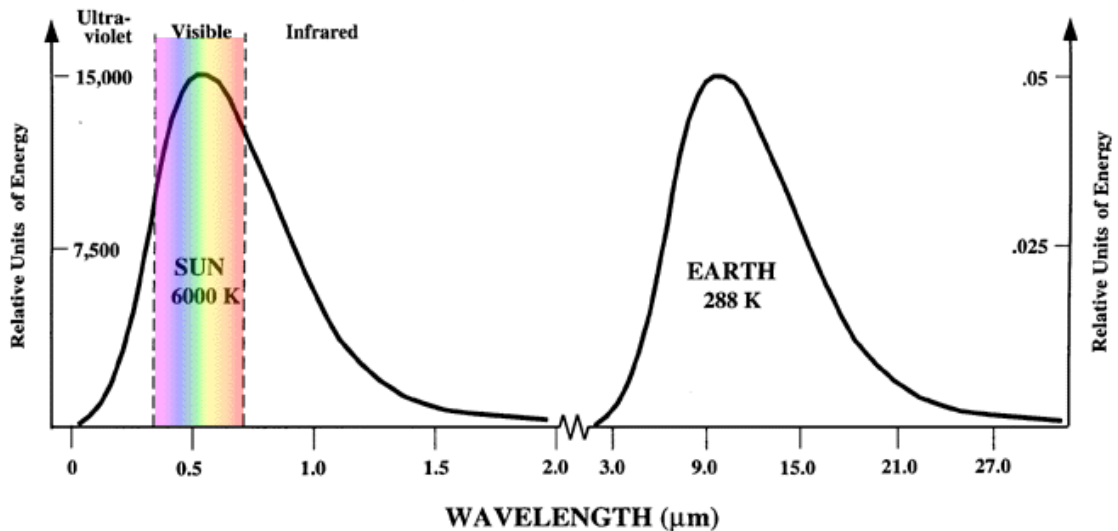
Il costante aumento di temperatura negli ultimi decenni è attribuito da alcuni alla continua immissione di sostanze (principalmente CO_2) nella troposfera, quindi ai processi di combustione dovuti alle attività antropiche (trasporti, riscaldamento, industria, ...).

Altri ritengono che la responsabilità sia piuttosto da cercare nella diminuita attività vulcanica, rispetto al secolo precedente, ricordando che il pulviscolo riflette la radiazione solare ed agisce in senso opposto.

Anche sulla entità degli effetti dannosi non vi è accordo. In ogni caso, i gas serra contribuiscono all'aumento della temperatura atmosferica ed è opportuno intervenire per limitarne l'immissione.

La superficie terrestre emana energia radiante nell'infrarosso (IR), con un **picco a λ_{\max} di circa $10\ \mu\text{m}$, $\sim 10^{-3}\text{ cm}$, ovvero, $\nu \sim 1000\text{ cm}^{-1}$** . Di notte prevale il raffreddamento, mitigato dal cielo coperto che attenua la dispersione di radiazione negli strati alti. Questo meccanismo viene alterato dalla presenza di gas che assorbono nell'IR, intrappolando energia. In seguito ad urti molecolari si ha poi una termalizzazione dell'energia radiante assorbita, con aumento di temperatura della massa gassosa.

All'effetto serra contribuiscono vari gas presenti nella atmosfera: vapore acqueo (H_2O 67%), anidride carbonica (CO_2 15%), metano (CH_4 8%). Il vapore d'acqua non è di origine antropica, ma ad un aumento di temperatura corrisponde una maggiore quantità di gas H_2O nell'atmosfera.



Spettri di emissione del Sole e della Terra. Il rapporto (≈ 20) tra le temperature determina il rapporto tra le λ_{\max} , in linea con la legge di Wien. L'enorme differenza nella quantità di energia emessa dal Sole (scala di sinistra) e dalla Terra (scala di destra), con la prima oltre 5 ordini di grandezza maggiore, è in accordo con la dipendenza da T^4 (legge di Stefan-Boltzmann).

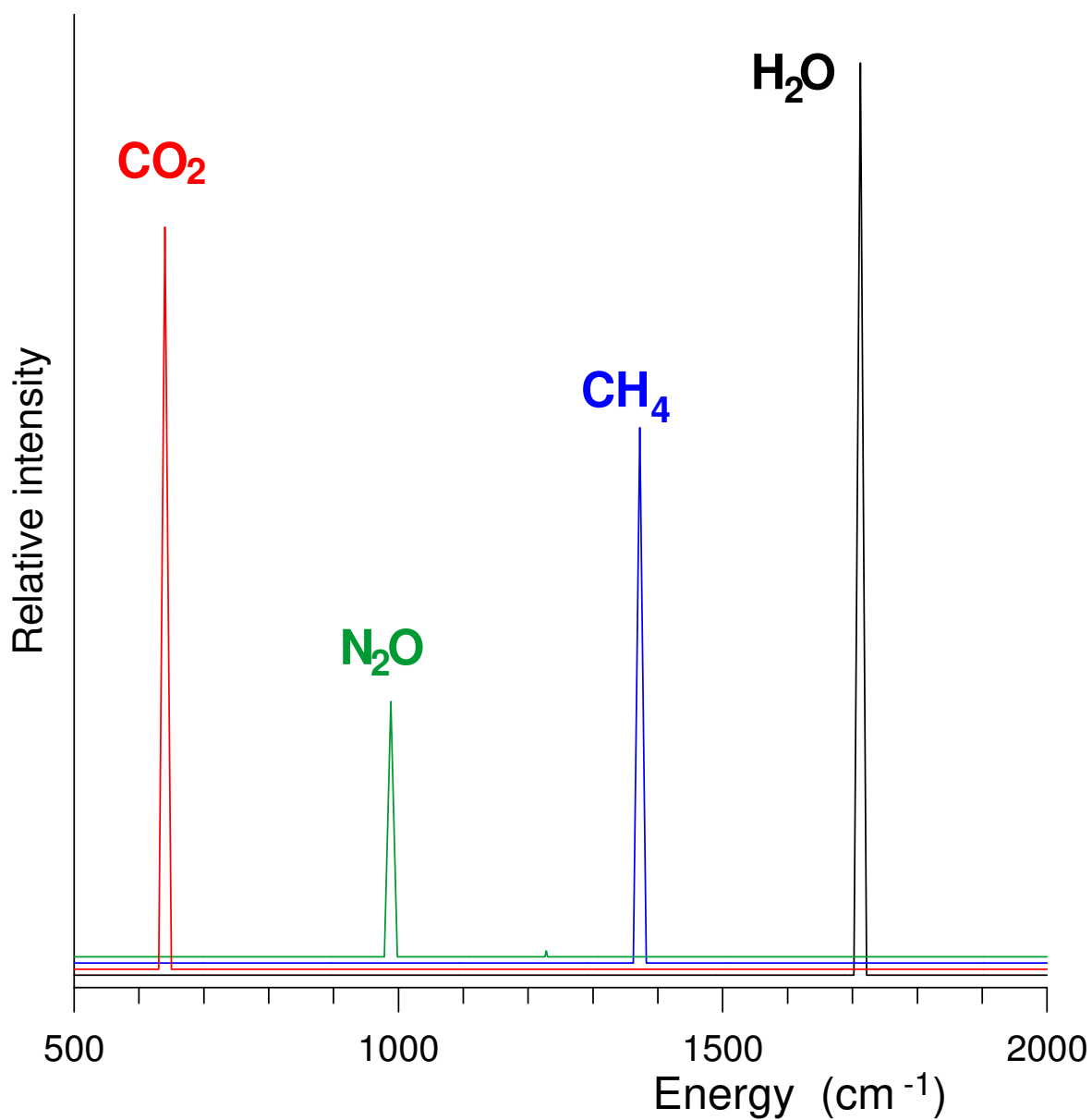
Il valore dell'irraggiamento solare si può ottenere utilizzando la legge di Stefan-Boltzmann per il corpo nero (a cui si può assimilare una stella): $I = \sigma T^4$ dove $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W/(m}^2 \text{ K}^4)$ e T è la temperatura assoluta (media) della superficie solare che è di circa 5780 K . Il calcolo fornisce il valore di $I = 6.3 \times 10^7 \text{ W/m}^2$ per il flusso termico emesso dal Sole, anche se quello che arriva sulla Terra è solo una minima parte.

I gas serra ostacolano l'uscita delle radiazioni infrarosse. I raggi solari tendono a "rimbalzare" dal suolo terrestre verso l'atmosfera, apportando nuovo calore alla atmosfera. I gas serra impediscono la loro completa dispersione nello spazio, come fossero una gigantesca serra. Il problema è causato dall'eccessiva presenza di gas serra nell'atmosfera, soprattutto di anidride carbonica a causa della combustione del carbone e del petrolio.

A parità di concentrazione, l'effetto prodotto da CH_4 è 23 volte maggiore rispetto a CO_2 , quello di N_2O addirittura 310 volte maggiore, a causa delle diverse capacità di assorbire le radiazioni IR emesse dal terreno.

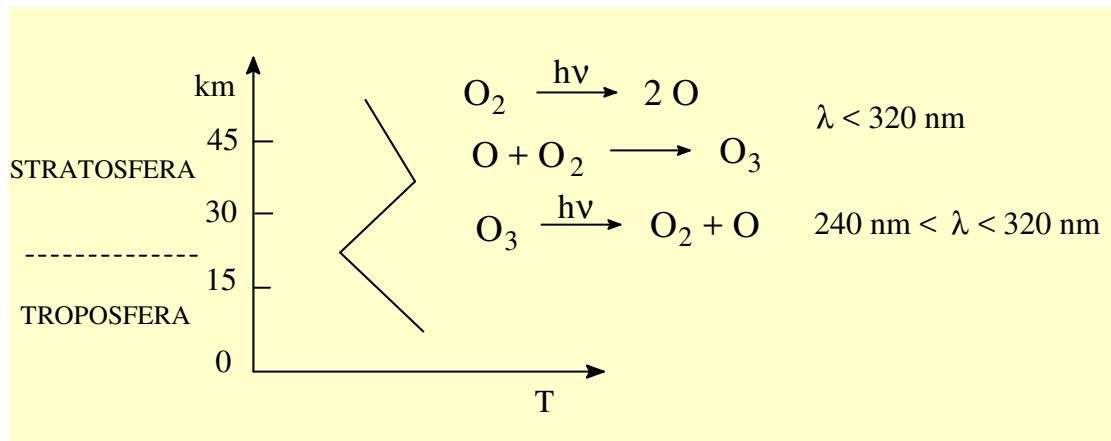
Arrhenius (sì, proprio quello della dipendenza della costante cinetica dalla temperatura), nel 1896, basandosi sulle prime osservazioni a raggi infrarossi della Luna effettuate da Langley, fu il primo a ipotizzare e calcolare un aumento di circa 3 °C della temperatura terrestre come conseguenza di un raddoppio della CO_2 sulla Terra.

Il surriscaldamento della Terra porterà sempre di più a fenomeni meteo estremi come uragani, tempeste e inondazioni, causerà il continuo scioglimento dei ghiacci polari, con conseguente innalzamento del livello dell'acqua e scomparsa di gran parte delle coste attuali.



Spettri di assorbimento IR (fase gas) calcolati al livello teorico B3LYP/6-31G(d)

IL PROBLEMA DELL'OZONO



L'assorbimento di radiazione ultravioletta è importante per la sintesi di vitamina D, ma una esposizione troppo lunga ha effetti negativi. Gran parte della radiazione UV viene eliminata da reazioni che coinvolgono l'ozono (O_3), presente principalmente fra 15 e 40 km di altezza. E' quindi preoccupante che da alcuni decenni si assista ad una riduzione dello strato di ozono presente nella stratosfera (*buco dell'ozono*).

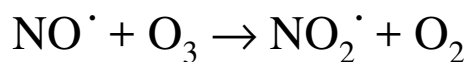
La condizione di regime che si stabilisce con le tre reazioni indicate sopra è turbata dall'interferenza da parte di specie chimiche (radicali) di natura prevalentemente antropica :



Il radicale Cl^\cdot si forma per rottura del legame C–Cl nei **freon** (clorofluorocarburi, CFC), come CFCl_3 . I freon sono stati largamente usati come propellenti per aerosol o come fluidi per frigoriferi per la scarsa tossicità e difficoltà di combustione.

Attualmente si usano sostituti quali HFC-410A (R-410A), una miscela azeotropica di HFC-32 (difluorometano, CH_2F_2) al 50% e 50% di HFC-125 (pentafluoroetano, C_2HF_5).

Anche l'**ossido di azoto** (generato in processi di combustione) può interferire:



I freon raggiungono la stratosfera in concentrazione bassa (alto P.M.), ma hanno comunque effetti molto dannosi a causa della ciclicità delle reazioni. A questo si aggiunge la presenza dello strato di **inversione termica** (causato dalla esotermicità della terza reazione) che ostacola la dispersione negli strati alti.

IL PROBLEMA DELL'OZONO (2)

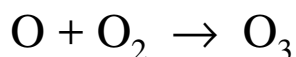
(da Vesilind, Cap. 18, p. 365-367)

In Antartide, dal 1950 al 1986, la concentrazione di ozono è diminuita da 320 a 200 **Dobson** (unità di misura per la quantità totale in una colonna alta come l'atmosfera).

Sfortunatamente, il problema dell'ozono non si limita alla sua crescente **scarsità nella stratosfera**, ma riguarda anche la sua **dannosa presenza nella troposfera**. I due fenomeni non sono collegati tra di loro.

O₃ (ossidante e inquinante tossico) non viene immesso direttamente nell'atmosfera (come CO), ma viene prodotto fotochimicamente per reazione con altri inquinanti nell'aria. Da qui, l'origine del termine **inquinamento fotochimico**.

I gas di scarico delle automobili sono tra i principali responsabili. La produzione di ozono inizia con la fotolisi del biossido di azoto, da parte di radiazioni con $\lambda < 430 \text{ nm}$, seguita da reazione tra ossigeno atomico e molecolare:

$$\text{NO}_2^{\cdot} + h\nu \rightarrow \text{NO}^{\cdot} + \text{O}$$


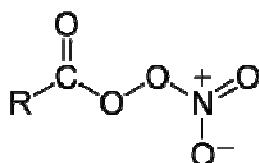
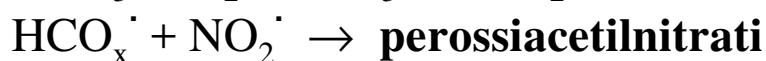
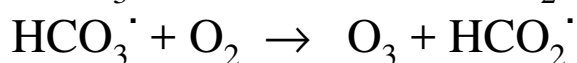
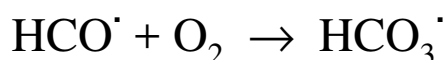
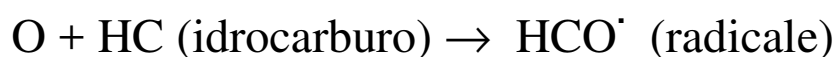
L'ozono formato poi può reagire con il radicale NO[·] per formare di nuovo biossido di azoto e ossigeno



NOTA – Le specie O, O₂ e O₃ sono di-radicaliche (2 elettroni spaiati).

In presenza di radicali, generalmente associati a sostanze organiche volatili (SOV), l'ultima reazione è in competizione con la sottrazione di NO[•] da parte di questi radicali, con un conseguente accumulo di ozono.

Altre reazioni sono coinvolte nello **smog fotochimico** :



Questi ultimi sono composti irritanti per gli occhi e le vie respiratorie. Come gli altri presenti nello smog fotochimico, sono inquinanti secondari, ovvero non sono direttamente immessi in atmosfera, ma si formano tramite reazioni radicaliche.

Distribuzione temporale e spaziale di O₃ (da: *“Ozono e smog fotochimico”*, 1998, Maggioli Editore).

La concentrazione attuale di ozono è doppia rispetto ad un secolo fa. C'è un marcato andamento stagionale, con massimi nei mesi estivi e minimi in quelli invernali, dovuto alla maggiore intensità della radiazione solare in estate.

L'andamento è presente ovunque, anche se le variazioni dipendono dalle caratteristiche morfologiche e dal livello di inquinamento. È anche presente un andamento giornaliero, con un picco di concentrazione a livello del suolo nelle prime ore pomeridiane, dovuto sia alla produzione fotochimica sia ad un rimescolamento dell'atmosfera che porta in basso ozono formatosi nella troposfera più alta.

La relazione tra concentrazioni di precursori (NO_x e SOV) e la concentrazione di O_3 è complessa, non lineare, a causa della complessità delle reazioni possibili e varietà di specie coinvolte.

Inoltre, gli episodi di smog fotochimico non investono solo le aree dove vengono prodotti gli inquinanti precursori. La massa d'aria contenete gli inquinanti, infatti, si sposta con i moti atmosferici. Spesso vengono rilevati picchi di ozono non dove vengono emessi gli inquinanti, ma nelle località sottovento.

Il traffico veicolare è il maggiore imputato per la presenza di inquinamento fotochimico. L'uso di gas compressi (metano, GPL) riduce notevolmente la produzione di NO_x . L'aggiunta di carburanti ossigenati (alcooli) presenta l'aspetto negativo di produzione di aldeidi nei gas di scarico.

INQUINAMENTO DA COMBUSTIONE

(da Vesilind, Cap. 18, p. 355-357)

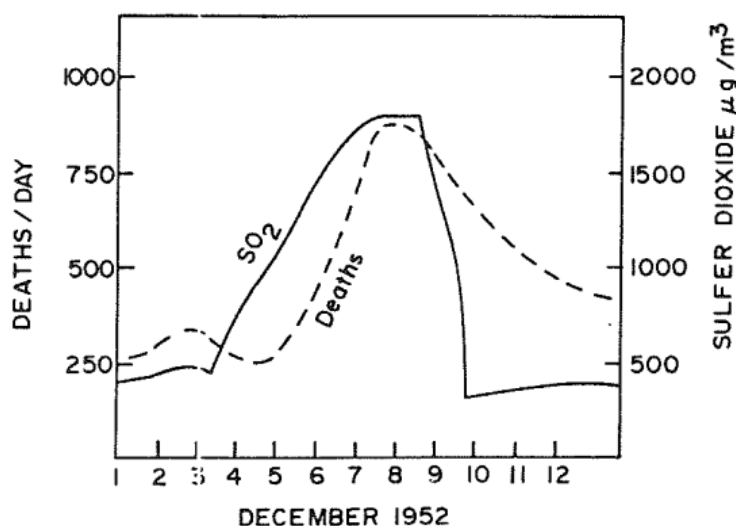
L'inquinamento atmosferico non è un problema solo recente. Il re Edoardo II di Inghilterra (1307-1327) cercò di abbattere il “*fumo insopportabile*” proibendo la combustione di carbone mentre il Parlamento era riunito. Cercarono di affrontare il problema anche diversi successori nel corso dei secoli, come Enrico V (‘400) e Carlo II (‘600). Una commissione di studio nominata da quest’ultimo propose anche di spostare le industrie nella periferia di Londra e di creare una “*cintura verde*” tutt’attorno alla città, anche se tali provvedimenti non furono mai attuati.

Né in Inghilterra né nel resto del mondo si cominciò a fare qualcosa di efficace a questo riguardo fino a dopo la seconda guerra mondiale, sotto la spinta di due gravi episodi in cui diversi decessi furono attribuiti direttamente ad alti livelli di inquinamento.

Il primo capitò a Donora (Pennsylvania) nel 1948, dove erano presenti tre industrie pesanti. Per particolari condizioni meteorologiche si verificò una condizione di inversione termica che impedì ai fumi inquinanti di disperdersi.

Il fumo era divenuto densissimo, con nuvole di carbone che limitavano la visibilità a pochi metri. La squadra ospite di football sospettava che i locali avessero organizzato di proposito quella situazione, per alterare l’andamento della partita. Dopo alcuni giorni iniziarono i decessi (21).

Nel dicembre 1952, a Londra, si verificò il “*killer smog*”, un denso fumo a livello del suolo, simile a quello di Donora, persistente per oltre una settimana. La visibilità era tanto bassa che gli autisti di bus dovevano spesso scendere per vedere la strada. Il diossido di zolfo e il monossido di carbonio erano presenti nell’aria con livelli pari a sette e dodici volte, rispettivamente, quelli normali.



La figura mostra il livello di SO₂ misurato durante quei giorni e insieme al diagramma dei decessi giornalieri durante il *killer smog*. Tuttavia, è improbabile che il diossido di zolfo da solo sia stato responsabile. Più probabile che ci sia stato l’effetto concomitante e sinergico di altri inquinanti, oltre al clima freddo.

INQUINAMENTO DA COMBUSTIONE

La combustione di fossili (petrolio, carbone, ...) per industrie, impianti termoelettrici, riscaldamento domestico, trazione veicolare, ecc., immette nella atmosfera miliardi di tonnellate all'anno di sostanze indesiderate.

- CO_2 : aumento temp. media atmosf. (effetto serra).
- CO : danni alla salute, anche per esposizione a quantità ridotte se per tempi lunghi.
- SO_x (ossidi di S, in quantità maggiore in carbone e gasolio): provocano danni respiratori e danno luogo a piogge acide.
- NO_x : piogge acide e formazione di nitrosammine ($\text{R}_2\text{N}-\text{N}=\text{O}$) cancerogene.
- HC (idrocarburi: aldeidi, chetoni, IPA = idrocarburi policiclici aromatici): cancerogeni.
- PARTICOLATO : particelle carboniose che inglobano HC; si forma soprattutto nella combustione di HC ad alto peso molecolare, di cui è ricco il gasolio. È coinvolto nelle nebbie acide per assorbimento di SO_x in aria umida; particolarmente pericoloso quello di dimensioni ridotte (μm), perchè penetrano nei bronchi. Per la legge di Stokes sono le più lente a ricadere, quindi più cariche di inquinanti.

$$v = \frac{2(\rho - \rho_m) g r^2}{9\eta}$$

Ulteriori effetti dannosi derivano dalle reazioni con la radiazione solare (**inquinamento fotochimico**).

PIOGGE ACIDE - Il consumo dei combustibili fossili è una delle principali cause delle piogge acide. I principali componenti acidi presenti nelle piogge sono gli ossidi di zolfo (SO_x) e gli ossidi d'azoto (NO_x). La loro presenza in atmosfera è in parte naturale; attività umane ne hanno però aumentato la loro quantità.

I danni delle piogge acide si osservano su:

- Vegetazione poiché gli acidi vengono assorbiti dalle piante sia tramite lo scambio gassoso delle foglie, sia dal terreno, con riduzione nell'accrescimento e della capacità nutritiva.
- Materiali da costruzione. Gli inquinanti presenti nell'atmosfera si sciolgono con l'acqua piovana e tornano a contatto con le superfici che così vengono corrose. Molti monumenti sono continuamente ristrutturati per essere salvati come anche ponti, edifici e altro. Anche il cemento armato può essere degradato dall'acido solforico contenuto nelle piogge.
- Salute dell'uomo sia tramite l'inalazione di queste sostanze che indirettamente mediante l'ingerimento di alimenti tossici. Provocano patologie respiratorie e circolatorie, oltre ad aumentare il rischio di forme tumorali ai polmoni.

Esistono centrali a carbone che, grazie a un sistema di abbattimento e controllo delle emissioni, non disturbano la popolazione. Il carbone va considerato quindi una fonte di energia accettabile, ma solo in attesa di altre fonti di energia rinnovabile.

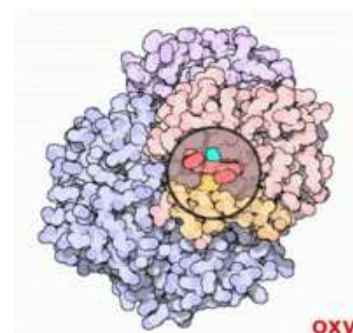
Ossido di carbonio e carbossiemoglobina - Es. (6,II) p. 136

Effetti del CO legato all'emoglobina

L'**emoglobina** è una proteina globulare solubile di colore rosso presente nei globuli rossi nel sangue, responsabile del trasporto di O_2 ai tessuti che ne abbisognano. Un pericolo per la respirazione è costituito dal monossido di carbonio (CO): l'emoglobina ha una affinità 200 volte superiore per questo gas che per l'ossigeno.

| Inquinante | Livello di allarme |
|------------|--------------------|
| SO_2 | $250 \mu g/m^3$ |
| NO_2 | $400 \mu g/m^3$ |
| CO | $30 mg/m^3$ |
| O_3 | $240 \mu g/m^3$ |

| % HbCO | Effetti |
|---------|---------------------------------|
| <1 | nessun disturbo |
| 1 - 2 | effetti osservabili |
| 2 - 5 | sistema nervoso e vista |
| 5 - 10 | disturbi cardiaci e respiratori |
| 10 - 80 | mal di testa, morte |



Accumulo (%) di HbCO nel sangue per tempi lunghi di esposizione in condizioni normali di T e P

$$\rightarrow \% \text{ HbCO} = 0.5 + 0.16 [\text{CO}]_{\text{ppm}}$$

Effetto di esposizione a CO con $\rho = 30 mg/m^3$ (livello di allarme)

$$\rightarrow [\text{CO}]_{\text{ppm}} = [\rho (mg/m^3) / M_{\text{CO}} (g/mol)] mmol/m^3 \cdot V_0 (L/mol) = mL/m^3 = (30/28) \times 22.4 = 24 ppm \text{ in volume}$$

$$\Rightarrow \% \text{ HbCO} = 4.34 \quad \text{con effetti non trascurabili}$$

CO in ambienti non aerati - Es. (7, II) p. 137

Un'autovettura alimentata a benzina, alla velocità di 80 km/h presenta un'emissione di CO di 12 g/km . Con il motore al minimo, l'emissione è circa doppia.

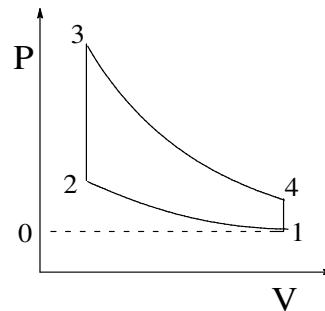
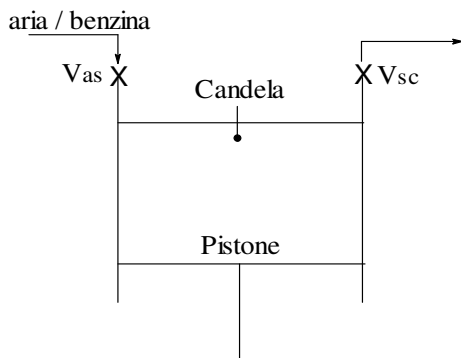
Calcolare la concentrazione $[CO]_{ppm}$ in ambiente chiuso di volume 65 m^3 dopo 10 minuti di funzionamento al minimo.

La concentrazione $\rho_{CO} \text{ mg} / m^3$ sarà:

$$\begin{aligned}\rho_{CO} &= 12 \cdot 10^3 \text{ mg} / km \cdot 80 \text{ km} / h \cdot 10 / 60 \cdot 2 / 65 \text{ m}^3 \\ &= 4923 \text{ mg} / m^3\end{aligned}$$

$[CO]_{ppm} = (4923 \text{ mg} / m^3 / 28 \text{ g} / mol) \times 22.4 \text{ L} / mol = 4000 \text{ ppm}$ un valore che si commenta da sé confrontando con il livello di allarme di 30 mg / m^3 .

MOTORI A BENZINA (Ciclo Otto)



Nikolaus August
Otto

0-1: aspirazione aria; 1-2: compressione (adiab., rev.);
2-3: scoppio; 3-4: espansione (adiab., rev.); 4-1-0: scarico.

Non si tratta di un ciclo vero e proprio, perché lo stato iniziale (aria-benzina) non è identico a quello finale (gas di scarico). Per lo studio termodinamico si adotta un modello dove una certa massa di gas (inerte) con la stessa capacità termica della miscela compie un ciclo, ricevendo dall'esterno un calore (Q) nella fase di scoppio pari a quello di combustione.

$$Q_{23} - Q_{41} - L = \Delta U = 0 \Rightarrow L = Q_{23} - Q_{41}$$

Il rendimento è

$$\Lambda_{Ot} = \frac{L}{Q_{23}} = 1 - \frac{Q_{41}}{Q_{23}} = 1 - \frac{C_v (T_4 - T_1)}{C_v (T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

Per un processo adiabatico reversibile, ponendo

$\gamma = C_p/C_v$ e ricordando che per gas ideali $C_p - C_v = nR$,

$$T_{fin}/T_{in} = (V_{in}/V_{fin})^{nR/C_v} = (V_{in}/V_{fin})^{\gamma-1},$$

e poiché $V_1 = V_4$ e $V_2 = V_3$, si ottiene :

$$T_1 = T_2 \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1}; \quad T_4 = T_3 \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^{\gamma-1} = T_3 \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1}$$

Infine, ponendo $V_1/V_2 = r_{vo}$ (rapporto volumetrico di compressione) si ottiene :

$$\Lambda_{Ot} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{(T_3 - T_2) \cdot (1/r_{vo})^{\gamma-1}}{T_3 - T_2}$$

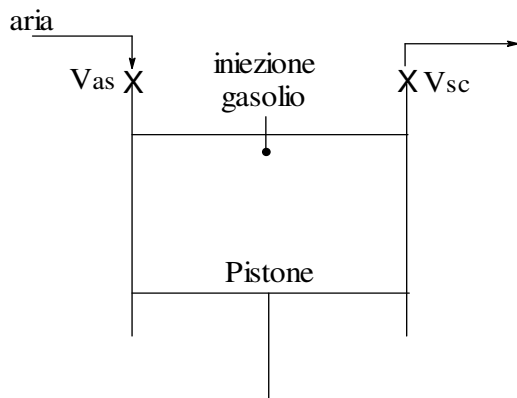
$$\Rightarrow \quad \Lambda_{Ot} = 1 - \frac{1}{r_{vo}^{\gamma-1}}$$

Per gas ideale diatomico ad alta T , $\gamma = 4/3 = 1.33$, quindi Λ_{Ot} aumenta con r_{vo} . Con $r_{vo} = 11$ si trova $\Lambda_{Ot} = 1 - 0.45$. Non è possibile aumentare r_{vo} a piacere perché al diminuire di V_2 si ha detonazione (per aumento di T e P). Da qui la necessità di antidetonanti (ciascuno con i propri inconvenienti).

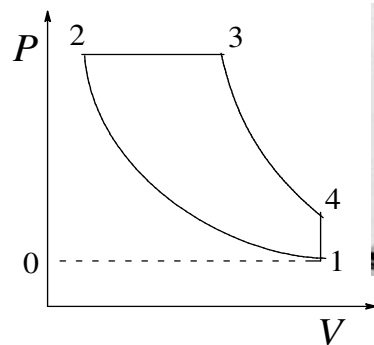
N.O. (numero di ottano) è posto = 0 per n -pentano (scarsa resistenza a detonazione) e = 100 per isoottano (che detona per valori alti di r_{vo}).

Il GPL (propano e butano) ed il metano, che hanno N.O. > 100, sono quindi indicati per un migliore rendimento e, inoltre, producono gas di scarico meno inquinanti.

MOTORI A GASOLIO (Ciclo Diesel)



$$P_2 = 40 \text{ atm}; T_2 = 600^\circ \text{C}$$



Rudolf Diesel
1883

0-1: aspirazione aria; 1-2: compressione aria (adiab., rev.);
2-3: iniezione gasolio e parziale espansione; 3-4: espansione (adiab., rev.); 4-1-0: scarico.

I motori a gasolio superano il problema della detonazione perché la fase di compressione opera solo sull'aria. Nello stadio 2-3 iniezione e combustione avvengono mentre il cilindro è già in espansione, a P circa costante.

$$Q_{23} - Q_{41} - L = \Delta U = 0 \Rightarrow L = Q_{23} - Q_{41}$$

$$\Lambda_{Di} = \frac{L}{Q_{23}} = 1 - \frac{Q_{41}}{Q_{23}} = 1 - \frac{C_v (T_4 - T_1)}{C_p (T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{\gamma (T_3 - T_2)}$$

In questo caso: $V_4 = V_1$ e $P_2 = P_3$; ($nR=$) $P_2 V_2 / T_2 = P_3 V_3 / T_3$

Si pone $\alpha = V_3 / V_2$; $r_{vo} = V_1 / V_2$

$$\Rightarrow T_3 = T_2 \cdot P_3 V_3 / P_2 V_2 = \alpha T_2 ; (T_3 - T_2) = T_2 (\alpha - 1)$$

$$T_4 = T_3 \left(\frac{V_3}{V_1} \right)^{\gamma-1} = T_3 \left(\frac{V_3}{V_2} \cdot \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = T_3 \left(\alpha \cdot \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1}$$

$$\Rightarrow T_4 = T_2 \alpha^\gamma \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} ; T_1 = T_2 \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1}$$

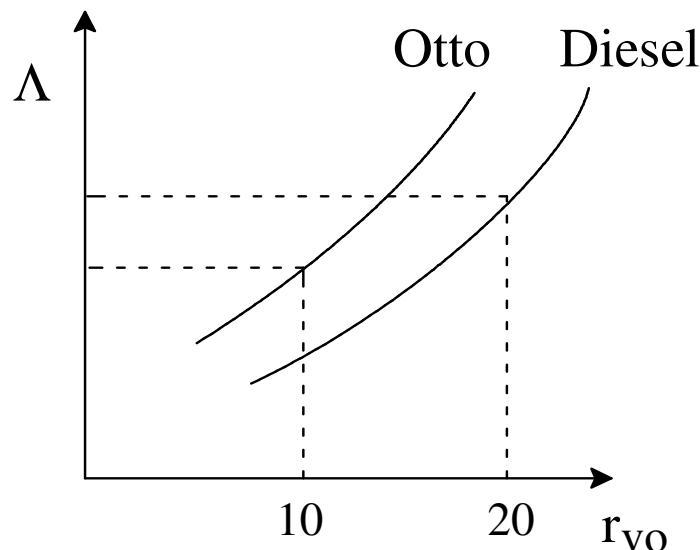
$$\Rightarrow T_4 - T_1 = \frac{T_2}{r_{vo}^{\gamma-1}} (\alpha^\gamma - 1)$$

$$\Lambda_{Di} = 1 - \frac{1}{r_{vo}^{\gamma-1}} \cdot \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{(\alpha^\gamma - 1)}{(\alpha - 1)}$$

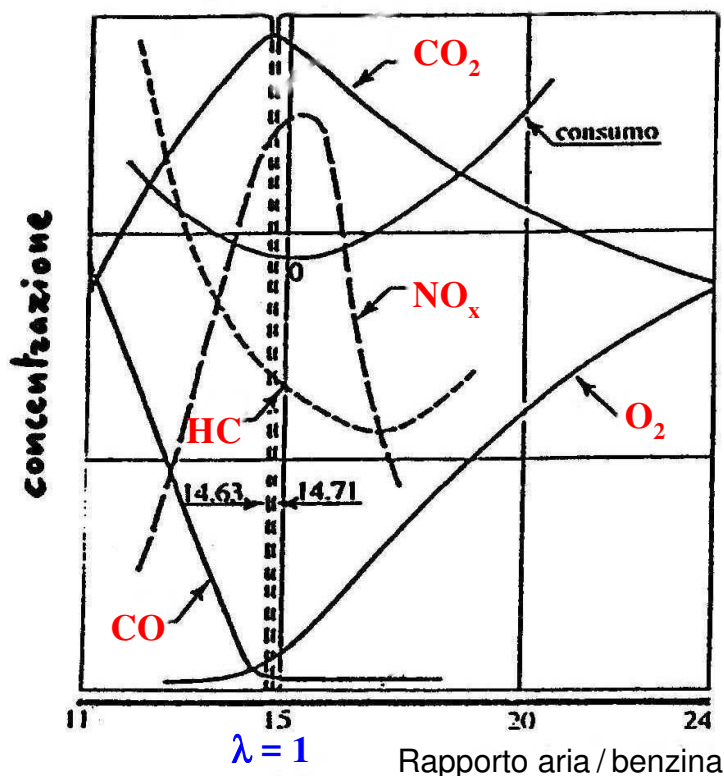
circa = 1.14
con $\alpha = 2$ e
 $\gamma = 4/3$

Confrontando con $\Lambda_{Ot} = 1 - \frac{1}{r_{vo}^{\gamma-1}}$ si vede

che a parità di rapporto volumetrico è superiore il rendimento del motore a benzina, ma il Diesel è favorito dalla possibilità di raggiungere alti rapporti volumetrici (> 20) poiché viene compressa solo l'aria e non vi sono problemi di autodetonazione.



IMMISSIONI NELL'ATMOSFERA DA VEICOLI A MOTORE



Il rapporto stechiometrico aria/benzina ($\lambda = 1$) si ha quando il **rapporto in massa è = 14,7**. Questa è la **condizione di minore consumo**.

L'alimentazione a carburatore causa scostamenti sensibili da $\lambda = 1$, a differenza di quella a iniezione elettronica.

Nei motori a benzina, il benzene e altri aromatici (additivi antidetonanti) incombusti possono essere abbattuti con catalizzatori ossidanti (leghe Pt-Rh) detti trivalenti perché abbattano HC, CO (ossidati) e NO_x (ridotti a N₂). E' però importante mantenere il rapporto aria/benzina vicino a quello stechiometrico ($\lambda = 1$, rapporto in massa = 14.7).

Le marmitte catalitiche presentano comunque alcuni inconvenienti, tra cui: scarsa efficacia durante l'avviamento e quando il motore è al minimo (come nel traffico urbano); rilascio di metalli pesanti sospetti di produrre effetti nocivi sulla salute; possibilità di "avvelenamento" (perdita di efficacia); alto costo.

Composizione gas di scarico autoveicoli (benzina e Diesel)

| Inquinante | minimo | acceleraz. | regime | deceleraz. |
|-----------------------|----------|------------|-----------|------------|
| CO (%) | 4-9 | 0-8 | 1-7 | 2-9 |
| HC (ppm) | 500-1000 | 50-80 | 200-800 | 3000-12000 |
| NO _x (ppm) | 10-50 | 1000-4000 | 1000-3000 | 5-50 |

Composizione gas di scarico (unità arbitrarie comparative)

| Tipo | CO | HC | NO _x | Particolato |
|---------|---------|-----------|-----------------|-------------|
| Benzina | 12 | 2.5 | 1.5-3 | 0.002-0.008 |
| Diesel | 1.2-1.7 | 0.25-0.75 | 0.75-1.2 | 0.2-0.4 |

Il **Diesel è meno inquinante** perchè alimentato con miscela povera (alto valore di λ); gli inquinanti CO e HC vengono ulteriormente ridotti con catalizzatori (ossidanti) bivalenti; il motore a gasolio ha però lo svantaggio di grandi emissioni di **particolato**.

In definitiva, sono molto più "puliti" metano e GPL che hanno un minore peso molecolare e non necessitano di antidetonanti.